



**Diana Filipa Florindo
Rebelo**

**Otimização da tecnologia instalada na ETARI da Prio
Biocombustíveis S.A.**



**Diana Filipa Florindo
Rebelo**

**Otimização da tecnologia instala na ETARI da Prio
Biocombustíveis S.A.**

Relatório de estágio apresentado à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia do Ambiente, realizado sob a orientação científica da Professora Doutora Maria Isabel da Silva Nunes, Professora Auxiliar do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro e da Engenheira Anabela Ferreira Antunes, Diretora de gestão de projetos e sustentabilidade da Prio Biocombustíveis, S.A.

o júri

Presidente	Professora Doutora Myriam Alexandra dos Santos Batalha Dias Nunes Lopes, Professora Auxiliar, Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro
Vogal - Arguente Principal	Doutor Ricardo Jorge Nogueira dos Santos, Investigador Auxiliar, Universidade do Porto - Faculdade de Engenharia
Vogal - Orientadora	Professora Doutora Maria Isabel da Silva Nunes, Professora Auxiliar, Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro

agradecimentos

Agradeço à Professora Doutora Isabel Nunes, pela sua excelente orientação, empenho e dedicação intermináveis.

Agradeço à Engenheira Anabela Antunes, pela sua disponibilidade e aprovação ao estágio, disponibilizando ótimas condições de trabalho para desenvolver o tema.

Agradeço a todos os colaboradores da empresa Prio Biocombustíveis S.A., pelo bom ambiente, em particular aos departamentos de Produção e QSA. Referindo o Jaime Jerónimo, a Lúcia Pascoal e a Rita Manso, bem como os chefes de turno, pelos conhecimentos transmitidos relativamente à ETARI e ao funcionamento da empresa em geral. Sem esquecer os operadores, pelo apoio prestado na recolha de amostras.

Agradeço, de forma sentida, aos meus pais e irmã, por todo o apoio, incentivo e valores transmitidos, ao longo da minha vida académica.

Aos meus amigos, Liu, Tânia e Joana, e em especial ao André, pelo amparo, compreensão e força constantes.

Sem querer esquecer ninguém, agradeço a todos aqueles que direta ou indiretamente estiveram envolvidos na elaboração deste relatório.

palavras-chave

ETAR industrial, reator biológico, floculador, traçador, modelação hidrodinâmica, águas residuais, DAF, parâmetros de controlo, influente, efluente, arejamento, balanços mássicos.

resumo

O presente relatório foi desenvolvido tendo como principal objetivo um estudo aprofundado à estação de tratamento de águas residuais industriais da Prio Biocombustíveis S.A. por forma a otimizar a tecnologia nela instalada.

Numa fase inicial foi feita uma pesquisa bibliográfica dos vários conceitos inerentes ao tema. Posteriormente foi realizada uma análise de histórico dos vários parâmetros analisados na ETARI.

Como já era de conhecimento da empresa que haveria fragilidades a nível da homogeneização dos reatores biológicos (indicado pelos operadores e por estudos feitos anteriormente), realizou-se um ensaio estímulo-resposta, usando a eosina Y como traçador, para determinar os tempos médios de residência dos órgãos da ETARI (tratamento biológico). Um vez que este teste já tinha sido aplicado em 2013, já não foi necessário verificar se o traçador escolhido seria ou não o adequado, visto as condições serem as mesmas, assumir-se então o mesmo traçador.

No ensaio traçador aplicado ao tratamento biológico, a eosina Y foi adicionada na forma de pulso, sendo introduzida no tanque de contato, e as amostras recolhidas ao longo dos vários órgãos, inclusive no início e no fim do sistema. Para monitorizar a concentração de traçador usou-se espectrofotometria. O ensaio correu dentro da normalidade, até ao esgotamento do traçador.

Com os resultados obtidos do ensaio traçador foram aplicados modelos (físicos e matemáticos/empíricos) para a modelização da curva densidade de tempos de residência do sistema. O modelo mais adequado foi o da distribuição gama.

Foram ainda revistas e melhoradas as fórmulas dos balanços mássicos aplicados aos tratamentos físico-químico, biológico e geral da ETARI. Sendo necessário pequenos estudos laboratoriais para o conhecimento de determinados parâmetros a introduzir nos balanços, e uma análise de histórico aprofundada para assegurar a coerência dos mesmos.

Assim, este trabalho permitiu conhecer melhor o comportamento hidrodinâmico da ETARI, tendo agora a empresa dados que permitirão desenvolver ações com objetivo de otimizar a tecnologia instalada, propondo novos parâmetros de trabalho e a eventual alteração do funcionamento de alguns equipamentos.

Os resultados obtidos permitem de igual forma antecipar problemas e planejar operações de forma eficiente com vista à melhoria contínua do desempenho da ETARI a nível da qualidade do efluente, nas diversas etapas, reduzindo custos de manutenção e operação.

keywords

WWTP industrial, biological reactor, flocculator, tracer, hidronamyc modelling, wastewater, DAF, parameters of control, influent, affluent, aeration, mass balance

abstract

This report was developed aiming an in depth study of the Prio Biocombustíveis S.A Industrial Wastewater Treatment Plant, followed by the improvement of the technology which is currently being used in this installation.

Initially a bibliographical research of various concepts inherent to the subject was developed. Then, the parameters that have been analyzed in the Industrial WWTP were studied.

As it was already known by the company, that there would be some fragilities with the level of homogenization in the biologic reactors (indicated by operators and by studies previously done), there was a stimulus-response test, using Eosin Y as a tracer, to determine the average time of residence of the organs of the industrial WWTP (biological treatment).

Since this test had already been applied in 2013, it was no longer necessary to check if the chosen tracer would be appropriate or not, as the conditions are the same then tracer assumed is the same one.

In the assay, the trace applied to the biological treatment, eosin Y was added in the form of pulse, being introduced in the contact tank, and the samples collected over the various organs, including at the beginning and the end of the system. To monitor the concentration of tracer we used spectrophotometry. The test went normally, until the exhaustion of the tracer.

For modelling the system residence time distribution, physical and empirical models were used. The most appropriated model was the gamma distribution model.

The formulas of mass balances applied to physical and chemical treatments were also reviewed and improved, the biological and general of the Industrial WWTP. It was also needed to make small laboratory studies to know certain parameters to be introduced on the balances, and a thorough historical analysis to ensure their consistency.

This work has allowed a better comprehension of the hydrodynamic behavior of the Industrial WWTP, and now the company has the data that will allow them to develop actions in order to optimize the technology installed, proposing new standards of work and any change in the operation of some equipment, as long as a better use of computer programs associated with the treatment plant.

The obtained results allow to prevent problems and also to plan operations efficiently aiming a continuous improvement of the performance of the Industrial WWTP, in the quality of the effluent, in the various stages, reducing maintenance and operating costs.

Índice

Índice	i
Índice de Figuras	iii
Índice de Tabelas	v
Nomenclatura.....	vi
1. Introdução	1
2. Revisão bibliográfica	3
2.1. Água residual	3
2.1.1. Características físicas	3
2.1.2. Características químicas	4
2.1.3. Características biológicas	5
2.2. Tratamento biológico de águas residuais por lamas ativadas	6
2.2.1. O processo de lamas ativadas	7
2.2.2. Parâmetros operatórios	9
2.3. Comportamento hidrodinâmico de reatores.....	13
2.3.1. Substâncias traçadoras	13
2.3.2. Desvios à idealidade	15
2.3.3. Distribuição de tempos de residência e ensaios estímulo-resposta	16
3. Caracterização da Prio Biocombustíveis, S.A.	17
3.1. Processo produtivo.....	17
3.2. ETARI.....	18
3.2.1. Equalização/neutralização	19
3.2.2. Processo físico-químico.....	20
3.2.3. Processo biológico.....	20
3.2.4. Separação da biomassa	22
3.2.5. Tanque de lamas	22
3.2.6. ETARI: monitorização e controlo	22
4. Análise do histórico da ETARI.....	25
4.1. Testes complementares de caracterização	25
4.2. Análise do histórico da ETARI relativo ao ano de 2014	26
4.2.1. Influyente.....	26
4.2.2. Tratamento físico-químico	27
4.2.3. Tratamento biológico.....	28
4.2.4. TRH, TRS e razão F/M	30
4.2.5. Necessidades de oxigénio.....	33
4.2.6. Nutrientes e separação da biomassa	34
4.2.7. Avaliação de cumprimento dos VLE.....	37
4.2.8. Comparação de valores: paragem e produção	38
4.3. Balanços mássicos	38
5. Caracterização do comportamento hidrodinâmico da ETARI através da técnica de distribuição de tempos de residência	41

5.1.	Introdução	41
5.2.	Metodologia do ensaio estímulo-resposta.....	41
5.2.1.	Pontos de amostragem	42
5.2.2.	Processamento das amostras.....	43
5.3.	Resultados do ensaio estímulo-resposta	44
5.3.2.	Curvas resposta.....	45
5.3.3.	Teste de consistência	48
5.3.4.	Curvas densidade de tempos de residência (DTR).....	48
5.4.	Modelização das curvas DTR	51
5.4.1.	Modelo de bateria não isométrica de 2 CSTR sem recirculação.....	51
5.4.2.	Modelo de bateria não isométrica de 2 CSTR com recirculação	53
5.4.3.	Modelo de associação de um PFR (com zonas mortas) a um CSTR	56
5.4.4.	Modelo distribuição gama	57
5.5.	Conclusão.....	60
6.	Considerações finais	63
	Bibliografia.....	67
	Anexo A: Análise de Histórico da ETARI no 2014	71
A.1.	Caracterização do influente.....	71
A.2.	Tratamento físico-químico.....	73
A.3.	Tratamento Biológico	75
A.4.	Tratamento Global	78
A.5.	Resumo dos parâmetros analisados	79
	Anexo B: Análise microbiológica dos reatores biológicos.....	81
	Anexo C : Cálculo de caudais	83
C.1.	Caudais de recirculação.....	83
	Anexo D: Ensaio estímulo-resposta aplicado à ETARI	87
D.1.	Curvas-Resposta do Ensaio Traçador aplicado na ETARI	87
	Anexo E: Estudo da razão de SSV/ST (Balanços Mássicos)	89

Índice de Figuras

Figura 1 - Esquema relativo à determinação de sólidos (adaptado de Metcalf & Eddy, 2003).....	4
Figura 2 - Esquema dos vários tipos de tratamento de uma água residual (adaptado de Metcalf & Eddy, 2003).....	7
Figura 3 - Esquema do processo de tratamento por lamas ativadas (adaptado de Metcalf & Eddy, 2003).	8
Figura 4 - Esquema do processo de produção de biodiesel da Prio Biocombustíveis, S.A.. ..	18
Figura 5 - Esquema representativo da ETARI da Prio Biocombustíveis.	19
Figura 6 - Esquema representativo das correntes presentes e pontos de amostragem na ETARI.	23
Figura 7 - Evolução temporal da CQO à entrada e à saída do tratamento físico-químico.	27
Figura 8 - Evolução temporal, ano 2014, da CQO à entrada do tanque de contacto e à saída do DAF 2.....	29
Figura 9 - Evolução temporal, ano 2014, dos ST à entrada e saída do tratamento biológico.....	30
Figura 10 - Evolução temporal, ano 2014, do tempo de retenção de sólidos.....	32
Figura 11 - Evolução temporal, ano 2014, da razão F/M do tratamento biológico da ETARI.	33
Figura 12 - Valores de fósforo ao longo do ano de 2014, à saída do DAF 1, no bioreator 1 e no efluente final.	35
Figura 13 - Valores de amónio registados ao longo do ano de 2014, nos biorreatores e no efluente final.....	35
Figura 14 - Programa Accept usado na Prio Biocombustíveis S.A. para melhoria nas várias etapas da produção.....	39
Figura 15 - Dados mestre para introduzir no programa Accept.	39
Figura 16 – Localização (e referência) dos pontos de amostragem no ensaio estímulo-resposta aos órgãos do tratamento biológico da ETARI.	43
Figura 17 - Evolução temporal da concentração de traçador nos vários pontos de amostragem da unidade de tratamento biológico da ETARI.....	45
Figura 18 – Concentração de traçador nas diversas correntes de entradas de: (a) tanque de contacto, (b) biorreatores e (c) DAF2.....	47
Figura 19 – Curvas densidade de tempos de residência, nos pontos de amostragem 1, 2a e 3, da unidade de tratamento biológico da ETARI.	50
Figura 20 - Bateria não isométrica de 2 CSTR sem recirculação (Sasaki, R., 2005) ..	52
Figura 21 - Ajuste do modelo de 2 CSTR isométricos em série sem recirculação à curva DTR do sistema em estudo.....	53
Figura 22 - Bateria não isométrica de 2 CSTR com recirculação. (Sasaki, R., 2005). 53	

Figura 23 – Influência dos parâmetros ϕ e ξ na geometria da curva do modelo de bateria não isométrica de 2 CSTR com recirculação.....	54
Figura 24 - Ajustes do modelo da bateria isométrica de 2 CSTR com recirculação à curva DTR do sistema em estudo.....	55
Figura 25 - Modelo de associação de um PFR com zonas mortas a um CSTR. (Levenspiel, 1999).....	56
Figura 26 -Ajuste do modelo de associação de um PFR (com zonas mortas) a um CSTR com a curva DTR do sistema em estudo.	57
Figura 27 - Modelo de distribuições gama com curto-circuito (adaptado de Wen e Fan, 1975).....	58
Figura 28 - Ajuste do modelo distribuição gama à curva DTR experimental do sistema em estudo.....	59
Figura 29 – Comparação dos melhores ajuste conseguidos com os vários modelos testados à curva DTR experimental da unidade de tratamento biológico.	61

Índice de Tabelas

Tabela 1 - Parâmetros de um sistema típico de lamas ativadas (Tabela adaptada de Metcalf & Eddy, 2003).	11
Tabela 2 - Parâmetros do dimensionamento da ETARI da Prio Biocombustíveis, S.A. (Redox & Martifer, 2009).	23
Tabela 3 - Parâmetros monitorizados na ETARI da Prio Biocombustíveis, S.A.. ..	24
Tabela 4 - Valores limite de emissão exigidos pela CMI para descarga na rede colectora.	24
Tabela 5 – Valores de sólidos obtidos para os biorreatores, a recirculação de lamas e o efluente final.	25
Tabela 6 – Resultados dos SSV, SSV/SST e SSV/ST obtidos através dos valores apresentados na Tabela 5, resultantes de análises laboratoriais.	25
Tabela 7 - Características do influente da ETARI da Prio Biocombustíveis, S.A. no ano 2014.	26
Tabela 8 - Caracterização das correntes de entrada e saída do DAF 2.	36
Tabela 9 - Tabela comparativa dos valores da literatura com os resultados dos reatores biológicos.	37
Tabela 10 - Parâmetros do efluente tratado da ETARI e respetivos VLE, ano 2014.	38
Tabela 11 - Gama dos padrões utilizados nas retas de calibração.	44
Tabela 12 - Condições do ajuste usadas no modelo de bateria não isométrica de 2 CSTR com recirculação.	55
Tabela 13 - Valores assumidos, após ajuste, pelos vários parâmetros do modelo de bateria não isométrica de 2CSTR com recirculação.	56
Tabela 14 - Valores dos parâmetros do modelo distribuição gama resultantes do ajuste à curva DTR experimental.	60
Tabela 15 - Tabela-Resumo dos para os vários modelos apresentados e respetivos parâmetros.	61

Nomenclatura

Siglas e Acrónimos

Abs	Absorvância
CBO	Carência Bioquímica de Oxigénio
CMi	Câmara Municipal de Ílhavo
COT	Carbono Orgânico Total
CQO	Carência Química de Oxigénio
CSTR	Reator Contínuo Perfeitamente Agitado (continuous stirred-tank reactor)
DAF	Flotação por Ar Dissolvido (Dissolved Air Flotation)
DTR	Distribuição de Tempos de Residência
ETARI	Estação de Tratamento de Águas Residuais
FAME	Ésteres Metílicos de Ácidos Gordos (Fatty Acid Methyl Esters)
FFA	Ácidos Gordos Livres (Free Fatty Acids)
F/M	Razão Alimentação/Biomassa (Food/Microorganism ratio)
MLVSS	Sólidos Suspensos Voláteis no Líquido Misto (Mixer Liquor Volatile Suspended Solids)
PFR	Reator Pistão (Plug FLOW Reactor)
SIMRia	Sistema Integrado Multimunicipal da Ria de Aveiro
SST	Sólidos Suspensos Totais
SSV	Sólidos Suspensos Voláteis
ST	Sólidos Totais
TRS	Tempo de Retenção de Sólidos
VLE	Valor Limite de Emissão

Símbolos

α	Razão de recirculação dos reatores biológicos para o tanque de contato
α''	Cociente entre o Volume do primeiro e segundo reator
β	Razão de recirculação do segundo DAF para o tanque de contacto
η	Rendimento
ρ	Densidade
τ	Tempo de Residência Hidráulico
m	Massa
Q	Caudal
S	Concentração de Substrato
V	Volume
X	Concentração de Biomassa
θ	Razão entre o tempo real e tempo médio
$\phi, \xi, m \text{ e } \omega$	Parâmetro de ajuste do modelo
t_d	Tempo de residência no PFR ou tempo de atraso (<i>delay-time</i>)
p	Extensão da mistura do fluido na direção do escoamento

1. Introdução

O presente relatório de estágio enquadra-se na unidade curricular de Dissertação/Projeto/Estágio, pertencente ao último ano de Mestrado em Engenharia de Ambiente do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro. O estágio, que decorreu na Prio Biocombustíveis S.A., teve a duração de seis meses. Neste relatório poder-se-ão encontrar descritos o local de estágio, assim como as atividades desenvolvidas ao longo da duração do mesmo. Em jeito de consideração final, encontra-se a conclusão onde se apresentam as ideias gerais do estágio e sobre o decorrer do mesmo.

Durante o estágio a autora deste trabalho incorporou a equipa de trabalho da empresa, colaborando quanto possível nas análises diárias realizadas no laboratório. As análises laboratoriais realizadas foram análises à ETARI (sólidos totais, pH, CQO, amónio, fósforo, sedimentabilidade) e análises do processo produtivo a óleos, glicerina e biodiesel (FFA's, teor de água, teor de sabões, valor ácido, densidade).

O Ambiente terrestre desenvolveu diversos ambientes naturais sob a forma de ecossistemas, onde cada um tem as suas divisões.

Nas últimas décadas houve algumas alterações causadas pela ação antrópica, que levaram o planeta Terra a sofrer variadas transformações à sua superfície modelando planícies, vales, rios, mares e até mesmo os oceanos. Apesar dos sistemas naturais terem características resistentes é necessário preservá-los da degradação.

A água é um recurso natural indispensável à sobrevivência na Terra. Possuindo um enorme valor económico, ambiental e social é fundamental evitar o seu desperdício no consumo, de forma a diminuir futuros (próximos) de problemas de escassez e de poluição.

A autora deste relatório, resultante da sua aprendizagem na área, entende como águas poluídas, águas que tenham efeitos nocivos na saúde, na segurança e bem-estar das populações, que causem dano à fauna e flora, e que já não possam ser utilizadas com fins económicos ou sociais. A contaminação da água pode ser desenvolvida por agentes químicos (orgânicos e inorgânicos), físicos e biológicos.

Nos últimos anos o tratamento de efluentes tem vindo a atingir uma elevada importância a nível ambiental. A necessidade, e, por vezes, a obrigatoriedade de tratamento das águas utilizadas para os diversos fins levaram ao crescente número de Estações de Tratamento de Águas Residuais nas mais diversas áreas, incluindo a indústria.

A indústria, devido às atividades que desenvolve no seu interior, representa um setor de atividade onde o uso de água é muito grande, de onde resultam elevadas quantidades de águas residuais. Dessa forma, carece estar-se atento aos meios disponíveis para que seja possível utilizar eficientemente este recurso natural.

No presente documento apresenta-se um estudo a uma estação de tratamento de águas residuais industriais (ETARI) levado a cabo no âmbito de um estágio do Mestrado em Engenharia do Ambiente na Prio Biocombustíveis S.A.). O principal objetivo definido para o referido estágio consistiu na otimização da tecnologia instalada na ETARI da empresa, e para tal foi necessário a avaliação e caracterização de vários parâmetros operacionais, através de análises laboratoriais, verificações *in loco* e controlo automático. Assim, inicia-se o presente relatório de estágio com uma pesquisa bibliográfica, no capítulo 2, sobre o tema geral “a água”, a sua composição e tratamento; depois uma breve caracterização da Empresa Prio Biocombustíveis S.A., no capítulo 3, seu funcionamento de produção e laboração da sua ETARI; análise do histórico da ETARI baseado no ano de 2014 é apresentado no capítulo 4. No capítulo 5 apresenta-se o estudo e análise de um ensaio traçador aplicado à ETARI; e por fim, no capítulo 6 são tecidas as considerações finais deste trabalho.

2. Revisão bibliográfica

Na revisão bibliográfica far-se-á referência aos temas circundantes ao tema em estudo e sua envolvência segundo o que é descrito na literatura ao longo dos anos e dos vários processos conhecidos e estudados até então.

2.1. Água residual

Os resíduos líquidos são considerados essencialmente, os “resíduos” consequentes do uso da água que resulta do abastecimento à comunidade. Águas residuais podem ser definidas como uma combinação de líquidos e sólidos que são levados pelas águas retiradas de residências, instituições e estabelecimentos comerciais e industriais, juntamente com as águas superficiais e águas pluviais que possam estar presentes nos mesmos canais. (Metcalf & Eddy, 2003)

A água utilizada nos vários processos resulta posteriormente num rejeitado, normalmente denominado de água residual, sendo que a resultante das diversas aplicações industriais é designada por água residual industrial. Águas residuais industriais são todas as provenientes de qualquer tipo de atividade que não possam ser classificadas como águas residuais domésticas nem sejam águas pluviais. (Decreto-Lei n.º 236, 1998)

Conforme são impostos limites cada vez mais restritos pela legislação em vigor, é importante desenvolver, combinar e aplicar tecnologias de tratamento capazes de lidar com os poluentes perigosos que estão presentes nas águas residuais, por forma a adequá-las à qualidade requerida para a descarga no meio recetor. (Diaz et al., 2007)

Na indústria, as características da água residual podem variar dentro do mesmo setor ao longo do tempo, devido a diferenças nas matérias-primas, parâmetros operacionais, operações de manutenção a equipamentos e limpezas industriais resultando em descargas com características diferentes. (Jern, 2006)

A origem das águas residuais influencia diretamente as características físicas, químicas e biológicas do efluente. Ter-se conhecimento dessas mesmas características é imprescindível para o correto dimensionamento e operacionalidade de sistemas de tratamento de efluentes, bem como a avaliação da sua admissibilidade na rejeição no meio recetor e à sua reutilização. (Lin & Lee, 2007)

2.1.1. Características físicas

As características físicas mais importantes das águas residuais são o teor em sólidos, tamanho de partículas, turbidez, temperatura, odor, cor, condutividade, transmitância, densidade e peso específico. (Metcalf & Eddy, 2003)

Das apresentadas, as que terão maior interesse e maior relevância serão a temperatura e a concentração de sólidos. A temperatura indica que há facilidade de sedimentação, e também afeta as reações químicas, a atividade biológica e a concentração de gases

dissolvidos; a concentração de sólidos pode condicionar a operação e dimensionamento das unidades de tratamento. (Lin & Lee, 2007)

Os sólidos totais (ST) são constituídos por matéria suspensa (SST) e dissolvida (SDT) na água (Figura 1). Cada um destes têm frações diferentes e as suas concentrações ditam informação bastante útil para a concentração da água residual e para o controlo dos processos de tratamento.

Para o controlo da eficiência a tomar nas ETAR é indispensável a determinação da fração volátil dos sólidos para consequentemente melhorar a eficiência das mesmas. Os sólidos suspensos voláteis (SSV) são sólidos suscetíveis de serem degradados biológica e quimicamente, adsorvidos ou volatilizados. Assim, os SSV constituem uma estimativa grosseira da quantidade de matéria orgânica presente na fração sólida da água residual. A determinação dos SSV é feita por calcinação a 550 °C, após o resíduo sofrer filtração e evaporação na estufa a 103 a 105 °C (SST). (Lin & Lee, 2007; Tchobanoglous et al., 2003)



Figura 1 - Esquema relativo à determinação de sólidos (adaptado de Metcalf & Eddy, 2003).

2.1.2. Características químicas

Uma água residual normalmente contém matéria orgânica e inorgânica. A matéria orgânica corresponde a hidratos de carbono, óleos, pesticidas, gorduras, compostos orgânicos voláteis (COV), químicos tóxicos, proteínas, entre outros. Usualmente é quantificada através da carência bioquímica de oxigénio a 5 dias (CBO₅), da carência química do oxigénio (CQO) e do carbono orgânico total (COT). As duas primeiras baseiam-se no consumo de oxigénio para a oxidação da matéria orgânica.

A CQO representa a quantidade de oxigénio que é necessária para ocorrer a oxidação química dos compostos passíveis de serem oxidados, sejam eles biodegradáveis ou não, por um agente oxidante forte. É frequentemente usada como medida da quantidade de poluentes em águas residuais. Por sua vez, a CBO₅ mede a quantidade de oxigénio que é necessária para a oxidação, por via biológica, de matéria orgânica durante 5 dias a uma temperatura de 20 °C. No entanto, devido à morosidade do teste, é comum determinar-se a CQO e estabelecer a relação CBO₅/CQO. (Metcalf & Eddy, 2003)

Na matéria inorgânica incluem-se os nutrientes como o azoto e o fósforo, nas suas formas inorgânicas, metais pesados, cloretos, enxofre e outros poluentes inorgânicos, e, apesar de serem imprescindíveis aos microrganismos, a sua descarga pode conduzir a problemas no domínio hídrico. Podem ainda estar presentes na água residual gases como o CO₂, NO₂, O₂ e CH₄. (Metcalf & Eddy, 2003)

O azoto dissolvido encontra-se predominantemente nas formas orgânica e amoniacal, sendo esta última a forma predominante em efluentes de reatores biológicos de tratamento aeróbio que operam sem remoção avançada de azoto. A descarga de azoto amoniacal no meio hídrico natural provoca problemas de toxicidade (amónio livre), consumo de oxigénio dissolvido e eutrofização. A remoção avançada de azoto corresponde tradicionalmente à implementação de processos de nitrificação e desnitrificação. O fósforo ligado a compostos orgânicos e os polifosfatos são convertidos largamente em fosfatos, e estes, se não forem incluídos numa nova biomassa vão contaminar o efluente tratado. Os valores de descarga de fósforo no meio recetor estão limitados, uma vez que este poluente é responsável pela eutrofização das águas superficiais. (Fonseca & Teixeira, 2007)

2.1.3. Características biológicas

O conhecimento das características biológicas de uma água residual é muito importante, uma vez que, possibilita o controlo de doenças causadas por organismos patogénicos de origem humana, e, proporciona o estudo do papel que as bactérias e outros microrganismos têm na estabilização e composição da matéria orgânica, isto tanto nas estações de tratamento de águas como na natureza.

Nas águas residuais e superficiais estão presentes bactérias, algas, e outros microrganismos. A maioria dos microrganismos são interessantes no ponto de vista dos processos de tratamento biológico. No entanto, existem restrições legais na descarga para o meio recetor, uma vez que alguns são patogénicos. (Lin & Lee, 2007; Metcalf & Eddy, 2003)

2.2. Tratamento biológico de águas residuais por lamas ativadas

O tratamento de uma água residual é fundamental, uma vez que apesar do recurso hídrico ter uma capacidade intrínseca para remover sólidos, matéria orgânica e até químicos tóxicos, este processo de autodepuração é moroso e limitado em termos de cargas poluentes. Para acelerar o processo natural de purificação das águas e de remoção dos contaminantes presentes numa água residual, que podem interferir com o processo natural do sistema recetor, foram desenvolvidas estações de tratamento de águas residuais. As ETAR podem combinar vários processos como, processos químicos, físicos e biológicos, para remover contaminantes. (Lin & Lee, 2007; Metcalf & Eddy, 2003; Croft, 2012)

O tratamento de efluentes pode compreender o tratamento preliminar, o primário, o secundário e o terciário (ou avançado). Destes processos resultam lamas cujo o tratamento deve ser assegurado.

O tratamento preliminar é caracterizado pela remoção de sólidos, sendo feita a remoção dos sólidos com maior dimensão num processo de gradagem, e os sólidos mais reduzidos e densos (como areias, óleos e gorduras) são feitos por desaneramento/flotação.

O tratamento primário consiste na remoção de sólidos suspensos e também de alguma matéria orgânica através de sedimentação primária. Deste processo resultam as denominadas lamas primárias.

O tratamento secundário engloba a oxidação de grande parte da matéria orgânica que resta dos tratamentos anteriores, e a separação das lamas biológicas, sendo estes processos feitos por oxidação biológica e sedimentação secundária, respetivamente.

O tratamento terciário consiste num tratamento adicional, por vezes opcional, para melhorar a qualidade do efluente, e podem incluir processos de desinfecção, remoção de nutrientes, entre outros.

Na Figura 2 ilustam-se os vários tratamentos a que uma água residual pode ser sujeita numa ETAR.

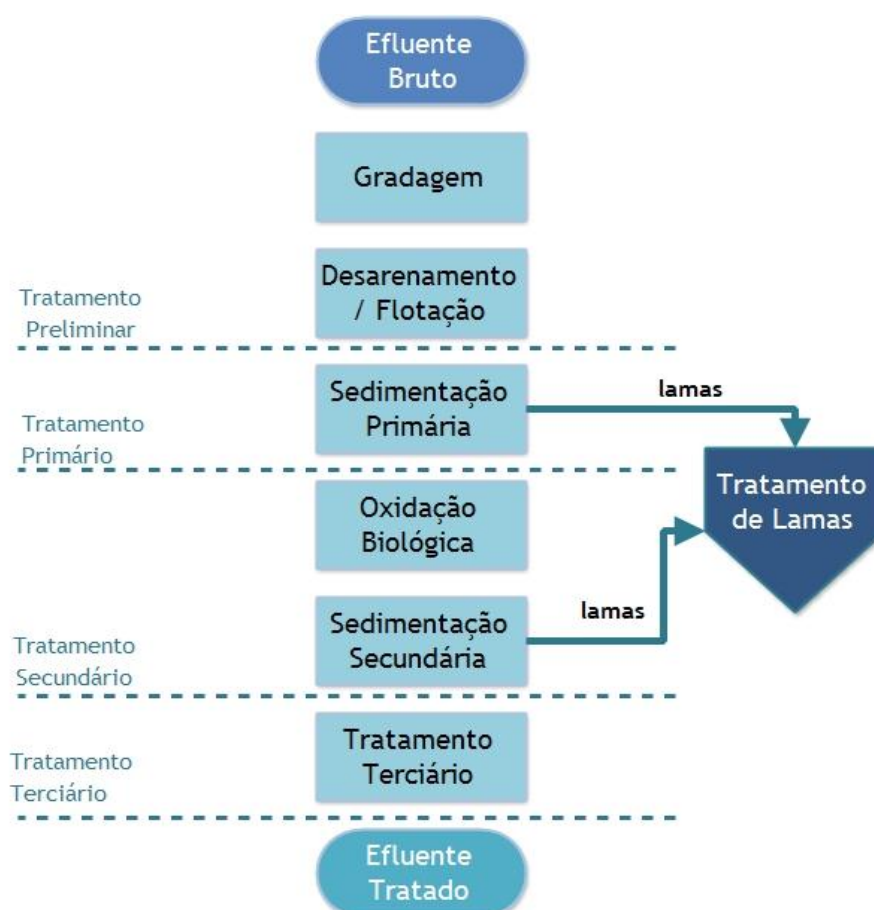


Figura 2 - Esquema dos vários tipos de tratamento de uma água residual (adaptado de Metcalf & Eddy, 2003).

O tratamento biológico de efluentes é largamente fundamentado na escolha e na “acomodação” dos microrganismos. Os mais comuns são bactérias, fungos, protozoários e rotíferos, e a sua predominância depende do tipo da matéria orgânica em causa e da sua taxa metabólica. (Fonseca & Teixeira, 2007; Cheremisinoff, 1996)

Quanto ao tipo de “acomodação” da biomassa, existem os sistemas de crescimento em filme fixo e em suspensão. Um exemplo deste último, e o mais comum, é o sistema de lamas ativadas.

2.2.1. O processo de lamas ativadas

A técnica de tratamento biológico de águas residuais por lamas ativadas é bastante usada e muito eficiente para a remoção de matéria orgânica dissolvida e coloidal biodegradável. Neste tipo de processo a matéria orgânica dissolvida e coloidal é convertida, por ação de microrganismos, em gases (CO_2 , NH_3 , etc.) e biomassa, a que se dá o nome de lamas biológicas. Estas podem ser removidas por sedimentação, e de forma geral, são compostas por matéria orgânica, 70 a 90%, e inorgânica, 30 a 10%.

O sistema de lamas ativadas é um processo aeróbio, em que o oxigénio é fornecido mecanicamente às bactérias que se alimentam da matéria orgânica, tratando assim o

efluente. É um processo complexo que carece da utilização de várias partes mecânicas e elétricas, que são monitorizadas por operadores e por controles automáticos. (Cheremisinoff, 1996)

O processo de lamas ativadas é, normalmente, compreendido por três componentes (Figura 3):

- Um reator onde os microrganismos, que são responsáveis pelo tratamento, são mantidos em suspensão e arejados;
- Um tanque de sedimentação/clarificador onde ocorre a separação líquido-sólido;
- Um sistema de recirculação dos sólidos, que repõe parte da biomassa no reator biológico;

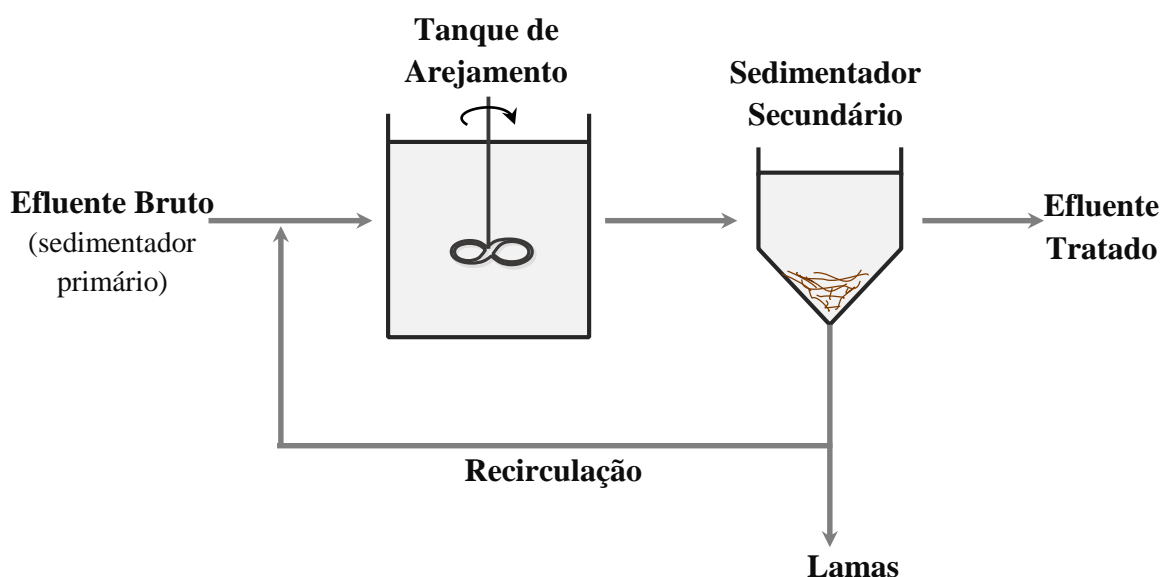


Figura 3 - Esquema do processo de tratamento por lamas ativadas (adaptado de Metcalf & Eddy, 2003).

A eficiência do processo de lamas ativadas depende da carga orgânica, CBO, que é convertida em biomassa no tanque de arejamento e, também da capacidade que a biomassa tem em flocular e sedimentar no clarificador secundário.

No processo de lamas ativadas, a água residual flui continuamente no tanque de arejamento, onde o ar é injetado (e.g., por difusores) ou incorporado da atmosfera através de turbinas superficiais. A injeção de ar promove a mistura completa das lamas ativadas com o influente e fornece o oxigênio indispensável para que os microrganismos hidrolisem a matéria orgânica, e, normalmente também existem agitadores para promover uma melhor homogeneização da matéria orgânica. (Cheremisinoff, 1996; Metcalf & Eddy, 2003)

Após um período de tempo específico, denominado de tempo de residência hidráulico, as lamas passam para um tanque de sedimentação (ou clarificador), onde são separadas da água residual tratada. Uma parte das lamas é recirculada para manter a concentração

desejada de microrganismos no biorreator. As lamas em excesso são removidas para posterior tratamento. (Günder, 2001; Metcalf & Eddy, 2003)

O controlo e operação do sistema de lamas ativadas é feito através da monitorização de diversos parâmetros, tais como índice de sedimentação de lamas (SVI – *sludge volume index*), carga orgânica, etc.

Os parâmetros ambientais, operacionais e o fluxo hidráulico influenciam o comportamento da comunidade viva de microrganismos neste tipo de tratamento biológico.

2.2.2. Parâmetros operatórios

2.2.2.1. Carga orgânica volúmica

A carga orgânica volúmica alimentada/fornecida a um sistema de lamas ativadas traduz-se pela Equação 1, e é definida como a carga orgânica (CBO ou CQO) aplicada ao volume do tanque de arejamento (ou reator) por dia. (Metcalf & Eddy, 2003)

$$L_{org} \left[\frac{mg \ O_2}{d.L} \right] = \frac{Q [m^3/d] \times S_0 [mg \ O_2/L]}{V [m^3]} = \frac{S_0}{\tau} \quad (1)$$

Onde S_0 corresponde à concentração de substrato (CBO ou CQO) no efluente e Q respetivo caudal de entrada no sistema de lamas ativadas. V é o volume do reator, e τ corresponde ao tempo de retenção hidráulico, dado pela equação:

$$\tau [d] = \frac{V [m^3]}{Q [m^3/d]} \quad (2)$$

Os valores típicos para este parâmetro (τ) são de 3 a 5 dias, segundo a Tabela 8-16 do Metcalf & Eddy (2003).

Os valores típicos para carga orgânica volúmica são de 0,3 a 1,6 kg CBO.m⁻³.d⁻¹, segundo a Tabela 8-16 do Metcalf & Eddy (2003). Geralmente elevadas cargas orgânicas traduzem-se em elevadas necessidades de transferência de oxigénio por unidade de volume para sistema de arejamento.

2.2.2.2. Razão F/M

A carga orgânica específica de alimentação num reator biológico, também conhecida como razão F/M (*food to microorganism*), é definida como o quociente entre o caudal mássico de substrato alimentado e a quantidade de biomassa contida no biorreator (X ,

expresso em concentração de SSV). Por outras palavras, este parâmetro exprime a relação entre a quantidade de substrato disponível e a concentração da biomassa na mistura reacional, e traduz-se matematicamente na equação seguinte.

$$F/M [d^{-1}] = \frac{Q [m^3/d] \times S_0 [mg/L]}{V [m^3] \times X [mg/L]} = \frac{S_0}{\tau \cdot X} \quad (3)$$

A razão F/M típica de um sistema de lamas ativadas com completa agitação é de 0,2 - 0,6 kg CBO₅ .kg SSV⁻¹.d⁻¹ . (Gray, 2004)

Quando a razão F/M é elevada ou muito baixa existem problemas operacionais no sistema de tratamento biológico. Isto porque, por exemplo, no caso de uma razão F/M baixa os microrganismos ficam com uma alimentação excessiva e, com isso, a taxa metabólica decai rapidamente. Consequentemente, os microrganismos entram numa fase de respiração endógena. (Lin & Lee, 2007; Metcalf & Eddy, 2003)

2.2.2.3. Tempo de retenção de sólidos

O tempo médio de residência da biomassa no sistema é designado por “tempo de retenção de sólidos” (TRS), e é controlado principalmente pela purga de lamas, i.e, pela retirada do excesso de lamas biológicas. Quando a purga é feita pela corrente de recirculação, define-se o TRS da seguinte forma:

$$TRS[d] = \frac{V \times X}{Q_W \times X_R + Q_E \times X_E} \quad (4)$$

Onde Q_E e Q_W correspondem aos caudais de efluente tratado e de purga de lamas, respetivamente; X_E e X_R correspondem à concentração de microrganismos no efluente tratado e na corrente de recirculação, respetivamente.

Este é o parâmetro mais crítico no dimensionamento de um sistema de lamas ativadas, visto que ele afeta o rendimento do processo de tratamento, o volume do biorreator, a produção de lamas e as necessidades de oxigénio. Para remover CBO, os valores de TRS podem variar de 3 a 5 dias, dependendo da temperatura do licor misto. Com 18 a 25 °C o valor pretendido de TRS é de três dias aproximadamente, onde é necessário apenas a remoção da CBO, eliminar a procura de oxigénio associado e a nitrificação. (Metcalf & Eddy 2003)

Na Tabela 1 são apresentados em termos qualitativos vários parâmetros de um sistema de lamas ativadas, relacionando-os.

Tabela 1 - Parâmetros de um sistema típico de lamas ativadas (Tabela adaptada de Metcalf & Eddy, 2003).

Taxa de crescimento biológico	TRS	Carga orgânica	Estabilidade das lamas	Tempo de residência (horas)
Elevada	Baixo	Alta	Boa	3 - 4
Média	Média	Média	Razoável	4 - 6
Baixa	Alto	Baixa	Reduzida	> 6

2.2.2.4. Produção de lamas

A produção de lamas biológicas num sistema é dada por:

$$P_X \left[\frac{\text{kg SSV}}{\text{d}} \right] = Y_{\text{obs}} \left[\frac{\text{kg SSV}}{\text{kg O}_2} \right] \times Q \left[\frac{\text{m}^3}{\text{d}} \right] \times (S_0 - S) \left[\frac{\text{kg O}_2}{\text{m}^3} \right] \quad (5)$$

Onde Y_{obs} corresponde ao rendimento observado, e representa a conversão de CQO em SSV. Neste trabalho assume-se um valor de 0,3 para este parâmetro; S_0 e S são a concentração de substrato (em unidades de CQO) à entrada e saída do biorreator, respetivamente.

2.2.2.5. Características de sedimentação das lamas

A maioria das bactérias tem a capacidade de formar flocos. Devido a este fenómeno, após um determinado período de tempo, a biomassa formada no reator pode ser separada do efluente tratado, através da força da gravidade, depositando-se, assim, nos tanques de sedimentação, permitindo a separação sólidos-líquido.

Contudo, em certas situações operatórias, pode haver lugar ao desenvolvimento mais ou menos significativo de microrganismos filamentosos, que, por sua vez, possuem más características de sedimentação. Nestas situações observa-se a perda de lamas através do efluente tratado. Este é um dos exemplos de problemas passíveis de ocorrer na operação de um sistema de lamas ativadas. De seguida serão descritos dois tipos de fenómenos que podem ocorrer.

Quando as bactérias filamentosas aparecem em excesso no sistema de tratamento, não possibilitam a sedimentação de lamas no decantador secundário, originando um fenómeno conhecido como bulking. Quando surgem em pouca quantidade, vê-se também má sedimentação das lamas devido a formação de flocos pequenos, conhecidos como pin-point. Podem surgir outros problemas associados ao bulking nas estações de tratamento de águas residuais (ETAR) como, por exemplo, o aumento da CQO e de sólidos no efluente final, a diminuição da concentração de sólidos na lama espessada e imediata diminuição da idade das lamas, além da sobrecarga hidráulica na fase de tratamento de sólidos na ETAR.

No tratamento secundário de um sistema de lamas ativadas é comum o desenvolvimento de uma camada superficial de espuma (foaming) no reator biológico e no sedimentador secundário. De forma geral, identificam-se três tipos de espumas, sendo elas, as espumas

originadas pela colocação em funcionamento e/ou pela presença de detergentes, que são brancas, pouco densas e dispersáveis, surgindo tanto no reator biológico como no sedimentador secundário; as espumas causadas pela desnitrificação, que consistem na subida das lamas para a superfície do sedimentador secundário (rising sludge) devido à produção de azoto gasoso; e, as espumas originadas pelo crescimento excessivo de certos microrganismos filamentosos. A espuma provoca várias disfunções dentro do sistema de lamas ativadas uma vez que reduz a transferência de oxigénio, dificulta a manutenção e produz um efluente de baixa qualidade. Algumas das bactérias formadoras de espuma são patogénicas.

2.2.2.6. Necessidade de oxigénio

A interligação da CQO do substrato, o rendimento celular e a correspondente necessidade em oxigénio por unidade de substrato metabolizado justifica a adoção da CQO como parâmetro fundamental na análise do comportamento das lamas ativadas. Assim, a CQO exprime adequadamente a necessidade de oxigénio, pois representa todos os componentes suscetíveis de serem oxidados, sendo independente da concentração da biomassa.

O oxigénio necessário para a biodegradação de material carbonáceo é determinado a partir de um balanço de massa usando a concentração CQO biodegradável do efluente tratado e a quantidade de desperdício de biomassa a partir do sistema, por dia. Se todo a CQO for oxidada a CO_2 , H_2O , e NH_3 , a procura de oxigénio seria igual à concentração de CQO biodegradável. No entanto, as bactérias oxidam uma parte desta para fornecer energia, e utiliza a parte restante para o crescimento celular. O oxigénio também é consumido para a respiração endógena, e a quantidade dependerá do TRS do sistema. (Metcalf & Eddy, 2003)

2.2.2.7. Necessidade de nutrientes

Para um sistema biológico funcionar adequadamente, os nutrientes devem estar disponíveis em quantidades adequadas, sendo os nutrientes principais o azoto e o fósforo. A imposição de fósforo é geralmente assumida como sendo cerca de um quinto do valor azoto. Estes são valores típicos, uma vez que foi mostrado que a distribuição percentual de azoto e de fósforo no tecido de células varia de acordo com o sistema de TRS e com as condições ambientais. A quantidade de nutrientes necessários pode ser estimada com base na taxa de produção de biomassa por dia. É de notar que as limitações de nutrientes podem ocorrer quando as concentrações de azoto e de fósforo se encontram na gama de 0,1 a 0,3 mg/L. Como regra geral, para valores de TRS superiores a 7 dias, serão necessários cerca de 5 g de azoto e de 1 g de fósforo por 100 g de CBO para proporcionar um excesso de nutrientes. (Metcalf & Eddy, 2003)

2.2.2.8. Controlo do processo

O controlo do processo de lamas ativadas compreende uma rotina de procedimentos e envolve a monitorização de diversos parâmetros, tais como manter o nível de oxigénio dissolvido nos tanques de arejamento, regular a quantidade de lamas ativadas recirculadas e controlar as lamas que seguem para o tanque de lamas (resíduo).

O parâmetro mais utilizado no controlo do processo é o tempo de retenção de sólidos bem como a concentração de sólidos suspensos no reator. A recirculação das lamas é importante para manter a concentração de sólidos suspensos do reator biológico e controlar o nível de lamas no decantador secundário.

Na monitorização das características microbiológicas deve observar-se rotineiramente os microrganismos ao microscópio para detetar precocemente alterações que possam afetar negativamente a sedimentação das lamas e o desempenho do processo.

Em relação ao controlo do oxigénio dissolvido, este deve ser mantido entre 1,5 e 2,0 mg/L em todas as áreas do tanque de arejamento. Para valores superiores é possível que os custos sejam bem mais elevados.

A concentração das lamas de recirculação, provenientes do decantador secundário, deve encontrar-se numa gama de 4 000 a 12 000 mg/L. As técnicas mais comuns para controlar o caudal de recirculação de lamas são balanços mássicos ao decantador secundário e ao tanque de arejamento (biorreator).

Um estudo hidrodinâmico é de elevada importância para a otimização do funcionamento de reatores, onde se inclui os biológicos. A modelação matemática tem a finalidade de simular os fenómenos físicos envolvidos com o escoamento da fase líquida, tornando-se um instrumento útil para o correto dimensionamento e/ou otimização de reatores. Assim, na secção que se segue será discutido o comportamento hidrodinâmico dos reatores. (Metcalf & Eddy, 2003)

2.3. Comportamento hidrodinâmico de reatores

O comportamento hidrodinâmico pode ser analisado a partir de um ensaio estímulo-resposta, vulgarmente designado por ensaio-traçador. Este consiste em obter informações sobre a distribuição do tempo de residência do fluido que está a atravessar o reator/sistema. (Levenspiel, 1999)

Este ensaio, basicamente, consiste em introduzir uma perturbação (traçador) no sistema e verificar a sua resposta de forma a conseguir identificar possíveis desvios à idealidade por parte dos reatores, para tal a escolha do traçador a usar deve ser estudada antes de aplicar, tomando em conta vários critérios de forma a encontrar a melhor solução que se adeque ao sistema em estudo.

2.3.1. Substâncias traçadoras

Um traçador é uma espécie, que poderá ser química ou biológica, e que serve para distinguir uma determinada fase que se pretenda destacar. Traçador é qualquer substância que pode ser usada para seguir de forma contínua ou pontual o comportamento de um

certo sistema ou de um componente, tal como volume de água, tanto em ambiente aberto como subterrâneo. (Lucia,L; Luis,C., & Danilo,J.; 2009)

A escolha do traçador a ser utilizado é muito importante, uma vez que uma má escolha, pode levar a erros de interpretação de resultados das análises dos parâmetros dos modelos matemáticos utilizados. (de Nardi, Zaiat, & Foresti, 1999)

Por norma, o traçador ideal para biorreatores possui as seguintes propriedades:

- Não ser biodegradável;
- Não ser adsorvido ou degradado pela biomassa;
- Não apresentar o fenómeno de cauda na curva de distribuição do tempo de residência (indicando ocorrência de processos de adsorção);
- Nenhuma adsorção em bolhas de gás, tais como: CO₂, O₂, CH₄ ou N₂;
- Não inibir a atividade microbológica;
- Ter estabilidade sob condições processuais, tais como pH e reação de oxidação-redução;
- Estabilidade com o tempo e solubilidade em água;
- Não alterar a densidade e viscosidade do fluido que usualmente atravessa o reator.

Uma certa substância pode ser um excelente traçador para uma determinada unidade e inadequada para outras. (Dantas, 1998)

Por norma, usam-se substâncias traçadoras como corantes, radioativas, fluorescentes ou salinas. Usualmente as substâncias traçadoras utilizadas em sistemas de tratamento de águas residuais são: Fluoresceína, Rodamina WT, Rodamina B, Azul Bromofenol, Dextrana Azul, Verde Bromocresol, Cloreto de Sódio, Cloreto de Lítio e Eosina Y.

A Eosina Y é um corante artificial com baixo custo (comparativamente com a maioria dos apresentados anteriormente), é de fácil deteção, tem boa solubilidade em água, e, não é tóxico. É ainda fácil de analisar, não interfere na vida aquática na água residual, e, possivelmente, não será degradada pelos microrganismos. Esta substância traçadora tem fórmula química C₂₀H₆Br₄NO₂O₅ e peso molecular de 691,85 g/mol. A sua gama máxima de absorção está entre os 510 e 535nm. (Dantas, 1998; de Nardi, Zaiat, & Foresti, 1999)

A aplicação da eosina Y, em ensaios do tipo estímulo-resposta, tem sido reportada na literatura desde os primeiros ensaios realizados com traçadores por Trillat (1899) e Carvalho *et al.* (2008), que utilizaram esta substância como traçador nos seus estudos, por ser de fácil deteção, estável, segura no seu manuseamento e possuir elevada taxa de recuperação da massa injectada (85-90%). (Carvalho et al., 2008).

Toscani (2010) refere a ocorrência do fenómeno de cauda usando a eosina Y, o que pode ser interpretado como indicador de existência de zonas mortas ou adsorção da eosina Y pela biomassa.

Lima (2001) avaliou a hidrodinâmica de um reator anaeróbio horizontal com leito fixo (RAHLF), operado com água de esgoto com características operacionais variáveis e com diferentes traçadores, entre eles a eosina Y. O autor averiguou visualmente a adsorção desse traçador na espuma com a abertura do reator, após os ensaios. O traçador permaneceu retido na espuma após uma série de lavagens e expulsão do volume estagnado. Apesar do fenômeno observado, o autor reconheceu que o traçador foi adequado para a monitorização dos desvios do escoamento e para a determinação do volume útil do reator. (Lima, 2001)

2.3.2. Desvios à idealidade

Na maioria das situações, devido à configuração e escala dos biorreatores, podem haver desvios à idealidade bastante significativos para o desempenho dos mesmos, daí ser necessário considerá-los para posteriormente os conseguir corrigir ou melhorar. Devem-se a vários fenômenos, entre eles, os mais relevantes, curto-circuito, zonas mortas e recirculação. (Levenspiel, 1999)

Quando elementos do fluido escoam através do biorreator sem percorrer o seu interior, dá-se a designação de curto-circuito. Algumas regiões que estão isoladas ou inacessíveis, onde o fluido não interage com as regiões ativas, designa-se zonas mortas. E, quando parte do fluido volta para a entrada ou para o interior do biorreator designa-se por recirculação.

Aquando desses desvios, verifica-se que o volume efetivo não corresponde ao volume total do reator. Torna-se assim, importante conhecer a distribuição dos tempos de residência, para com isso, estudar o comportamento do reator e poder tomar medidas conducentes à minimização ou mesmo eliminação dos desvios à idealidade.

Como os desvios à idealidade têm como consequência a diminuição do desempenho de um reator, é importante tentar minimizar, até mesmo evitar se possível, os escoamentos não-ideais. (Fonseca & Teixeira, 2007)

Torna-se necessária a determinação do modelo hidrodinâmico em unidades de tratamento de efluentes para a verificação e/ou otimização, uma vez que estabelece regimes de escoamento e deteta a presença de desvios da idealidade, que podem ser reconhecidos a partir da observação das curvas de distribuição de tempos de residência e da análise de parâmetros calculados a partir de dados experimentais. (Meneses, Saraiva, Melo, & Silva, 2005; Soares, 1985)

2.3.3. Distribuição de tempos de residência e ensaios estímulo-resposta

O conhecimento da distribuição de tempos de residência (DTR) é uma informação que permite perceber e prever o comportamento de sistemas contínuos reais. É de destacar que em equipamentos distintos, ou mesmo muito diferentes, podem existir distribuições de tempos de residência semelhantes, e que esta distribuição descreve o género de mistura obtida no sistema.

A distribuição dos tempos de residência de um fluido é uma função estatística que descreve a probabilidade de uma porção de partículas do fluido manter-se no volume de controlo por um certo período de tempo, e o seu uso na forma normalizada permite a comparação entre sistemas a operar nas mais diversas condições.

A DTR determina-se recorrendo a experiências de estímulo-resposta. Nestas situações o que acontece é que há a introdução de uma perturbação no sistema, sobre a qual se vai fazer uma análise da sua resposta. É injetado um traçador no fluido, que corresponde ao estímulo, e a resposta respetiva corresponde à evolução temporal da concentração de traçador à saída do sistema em estudo.

3. Caracterização da Prio Biocombustíveis, S.A.

A Prio Energy é uma empresa de distribuição e comercialização de combustíveis única na Península Ibérica, com a tripla certificação QSA (Qualidade, Segurança e Ambiente), e a única com o capital 100% Português.

É uma cadeia de valor integrada, com um Terminal de Armazenagem, logística primária independente através do Terminal de Tanques em Aveiro, e Fábrica de produção de Biodiesel, localizada no Porto de Aveiro.

A distribuição de combustíveis desta empresa cumpre todos os requisitos técnicos legalmente estabelecidos, e deve-se ao facto de “exigirem” a si mesmos qualidade e segurança. E faz ainda um acompanhamento pós-venda contínuo.

O presente trabalho foi realizado na fábrica de produção de biocombustível da Prio Biocombustíveis S.A., cujas instalações são constituídas por: infraestruturas relativas ao processo de produção e respetivos tanques de armazenamento; um complexo administrativo e todas as utilidades necessárias e que suportam o processo produtivo entre as quais, uma ETARI para o tratamento das águas residuais do processo de produção.

3.1. Processo produtivo

Na produção de biodiesel são usados como matéria-prima óleos vegetais crus, tais como colza, soja e palma, e também óleos vegetais usados. A proporção de cada um destes óleos na mistura com que se opera varia consoante a disponibilidade da matéria-prima (estações do ano) e especificação do cliente final.

Inicialmente, o óleo é sujeito a uma etapa de neutralização/desgomagem, onde há adição de ácido fosfórico e soda cáustica seguido de lavagem para a remoção de ácidos gordos livres (*Free Fatty Acids* - FFA) e fósforo.

Do processo de neutralização resultam o óleo neutro e os “subprodutos” sabões e o efluente resultante da lavagem final do óleo. Este efluente é encaminhado diretamente para a ETARI.

Na transesterificação é adicionado metanol e metilato de sódio que reagem com os triglicerídeos, para produzir ésteres metílicos de ácidos gordos (*Fatty Acid Methyl Esters* - FAME) e glicerina.

A conversão ocorre em reatores agitados, posteriormente os produtos da reação são separados por decantação tendo em conta a sua insolubilidade e diferença de densidades. A fase rica em FAME é submetida a um processo de lavagem e posterior secagem até à obtenção dos FAME secos, o produto final.

Durante a lavagem, a matéria solúvel em água é separada, nomeadamente a glicerina e o metanol.

A fase rica em glicerina e metanol, que é adicionado em excesso para melhorar a conversão, juntamente com a fase aquosa da lavagem, são encaminhadas para uma coluna de destilação de maneira a recuperar o excesso de metanol, libertando-o da fase aquosa da glicerina.

Na figura 4 pode-se visualizar o processo produtivo esquematizado. (Martifer&Prio,2008)

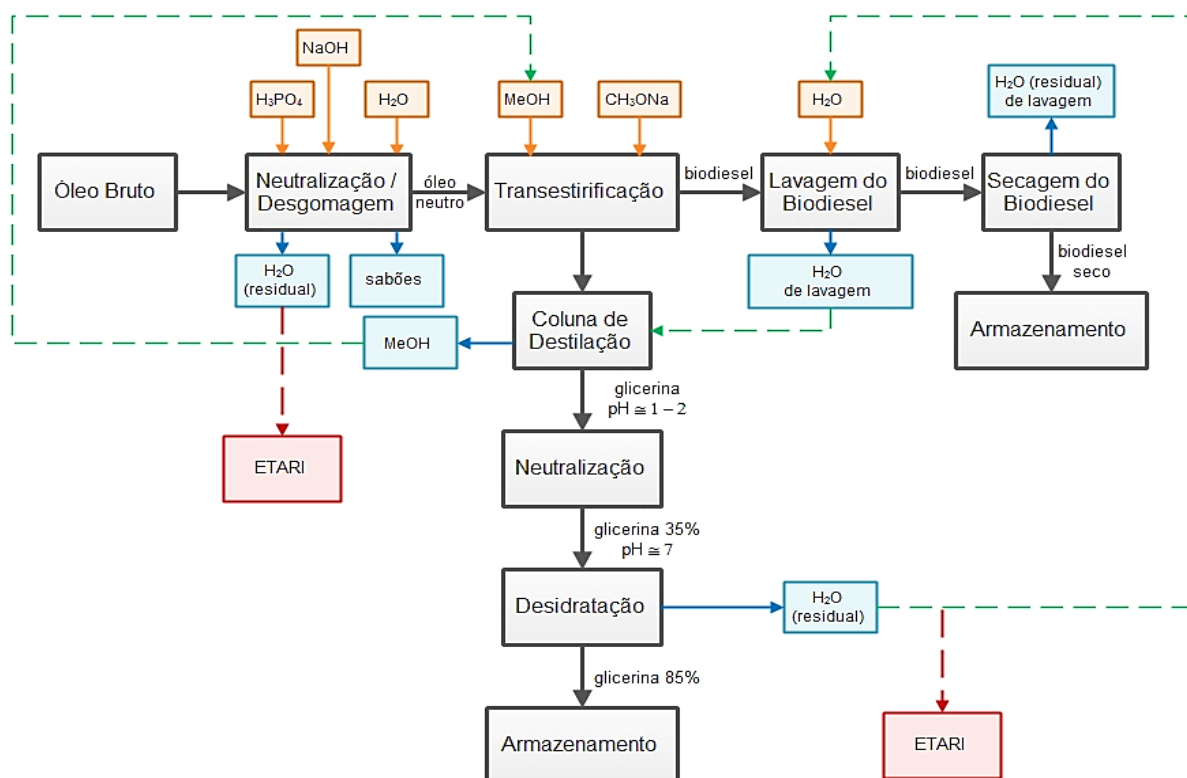


Figura 4 - Esquema do processo de produção de biodiesel da Prio Biocombustíveis, S.A..

3.2. ETARI

O influente da ETARI da Prio Biocombustíveis S.A. é composto por água residual proveniente da refinação de óleos, em particular do processo de neutralização, onde são produzidos sabões que tornam o influente altamente básico e oleoso. Esta água residual tem ainda elevada carga orgânica e inorgânica. O referido influente contém ainda alguma água residual da etapa de desidratação da glicerina que não é usada na lavagem do biodiesel, águas de limpeza de manutenção a equipamentos e águas pluviais. O tratamento a que o influente é submetido na ETARI compreende quatro etapas: equalização/neutralização, processo físico-químico, processo biológico e separação da biomassa.

Na figura 5 é demonstrada a associação dos vários órgãos que constituem a ETARI.

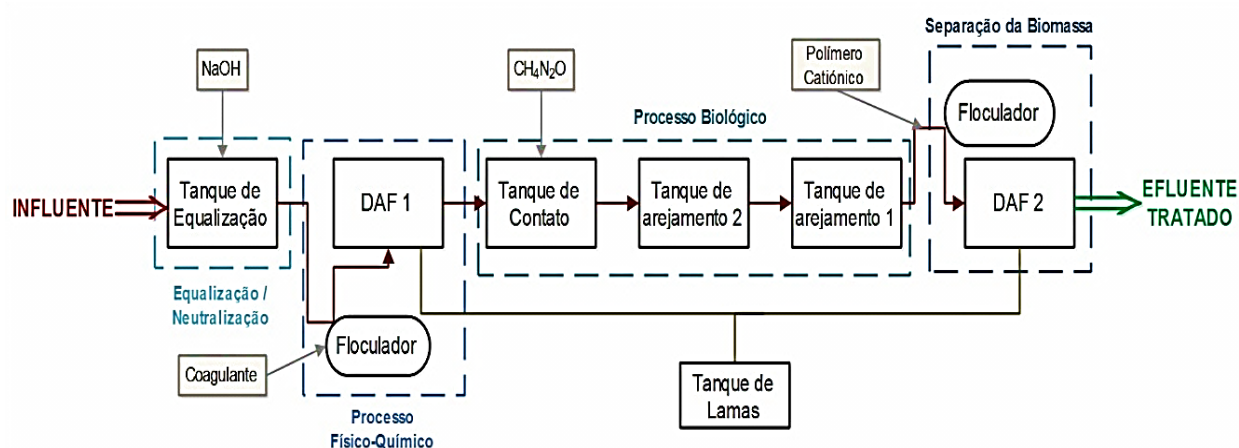


Figura 5 - Esquema representativo da ETARI da Prio Biocombustíveis.

No tanque de contacto da referida ETARI é adicionada ureia ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$), como fonte de azoto para o tratamento biológico, visto que o efluente é pobre neste nutriente.

Para ajudar/acelerar a sedimentação das lamas biológicas é adicionado um floculante na corrente de entrada do DAF2 (unidade de flotação por ar dissolvido).

Cada um dos órgãos apresentados na Figura 5 serão descritos com mais detalhe nas próximas subsecções.

3.2.1. Equalização/neutralização

As águas residuais do processo de produção são rececionadas num tanque de equalização, por forma a estabilizar/amortizar possíveis picos de carga orgânica, de pH e de caudal que possam existir.

O referido tanque é continuamente agitado, para limitar a acumulação de sedimentos no fundo e criar uma mistura homogénea. Possui ainda um medidor de pH, que envia um sinal para uma bomba doseadora de NaOH de modo a fazer o ajuste automático desse parâmetro. Este deve ser mantido próximo de 5 para uma eficiente coagulação na etapa posterior. Pelo histórico da ETARI verifica-se que este pH apresenta normalmente valores próximos de 5, não sendo necessária a adição de NaOH com frequência.

Esta etapa do sistema de tratamento permite reduzir custos, criando um influente com caudal e composição praticamente constantes, evitando sobrecargas nos processos a jusante. (Redox, 2010)

3.2.2. Processo físico-químico

Na ETARI, o influente que vem do tanque de equalização segue para a segunda fase do tratamento, o processo físico-químico. Nesta etapa o objetivo principal passa pela remoção da maioria dos sólidos suspensos e emulsificados e CQO insolúvel, predominantemente óleo residual. O floculador à entrada deste processo sujeita o influente à coagulação, que posteriormente segue para a unidade DAF 1.

O floculador tem como função otimizar a mistura do coagulante com a água de forma a ocorrer coagulação. A adição de coagulantes para formação de flocos pode aumentar até cerca de 90% a remoção de SST.

O coagulante utilizado é um polímero semi-orgânico com elevada densidade catiónica e molecular. (Redox, 2010)

3.2.2.1. Unidade de flotação por ar dissolvido

O DAF é utilizado para remover partículas de baixa densidade em suspensão e baseia-se na tendência que estas têm naturalmente de flutuar, com o intuito de clarificar o influente. Este órgão possui uma bomba de recirculação que junta o influente que vem do tanque de equalização ao efluente tratado por este. Esta corrente pressurizada misturada com a corrente de entrada não pressurizada leva à formação de pequenas bolhas de ar. Estas bolhas de ar facilmente se unem aos flocos, fazendo com que estes flutuem à superfície, clarificando a água abaixo da zona de flotação. As lamas resultantes são reencaminhadas para o tanque de lamas, e designam-se de lamas primárias.

Para avaliar a eficiência do DAF 1 são monitorizados os parâmetros: CQO, sólidos totais e pH. Caso a concentração de sólidos à saída do DAF1 for elevada, significa que a unidade não está a funcionar corretamente, e, consequentemente está a ser enviado para o tratamento biológico um efluente com elevada carga poluente. Para tentar evitar esta situação, existe um alarme, que através da turbidez do compartimento, indica se este tem um valor superior ao pré-definido, e caso isso aconteça, o efluente é redireccionado para o tanque de equalização.

A fase de tratamento físico-químico remove uma percentagem superior a 80% dos sólidos suspensos, e, naturalmente, a parte maior do CQO insolúvel.

3.2.3. Processo biológico

O processo biológico é composto por um tanque de contacto seguido de dois tanques de arejamento e um DAF.

O objetivo principal da unidade de tratamento biológico é a remoção da matéria orgânica dissolvida.

3.2.3.1. Tanque de contacto

O tanque de contacto recebe o influente e tem como objetivo principal melhorar a qualidade das lamas biológicas, homogenizando o influente com as lamas biológicas recirculadas das etapas seguintes. Por outras palavras, as lamas do tanque de arejamento 1 (reator biológico) são misturadas com o efluente proveniente do DAF 1, essa mistura é conseguida através de um “blower” que injeta ar no tanque. Para certificar que o sistema biológico não tem limitações de azoto para o crescimento dos microrganismos é dosada ureia no tanque, que fará aumentar o pH da mistura, aproximando-o da neutralidade. (Redox,2010)

3.2.3.2. Tanques de arejamento

Nos tanques de arejamento (os biorreatores) há oxidação da matéria orgânica biodegradável presente na água residual por parte dos microrganismos, com crescimento em suspensão. Nestes reatores dá-se a degradação dos substratos poluentes disponíveis na corrente alimentada, onde há a conversão em produtos que se separam facilmente numa etapa posterior. (Fonseca & Teixeira, 2007)

O efluente provém do tanque de contato para o tanque de arejamento 2 e seguidamente para o 1. No segundo biorreator tem-se um sistema de arejamento constituído por 24 ecofuros ligados a bombas centrífugas. Existe uma corrente gravitacional entre os tanques, no sentido de promover uma homogeneidade entre ambos. Esta corrente dá-se devido ao facto de haver uma ligação aberta entre estes, e com a diferença nos níveis o efluente passa. No reator biológico 2 o arejamento não é eficaz em determinadas condições, pois se houver picos de CQO alimentada ao biorreator 2, não há oxigénio suficiente disponível, sendo que só sobe até aos set-points se não estiver a ser alimentado e/ou se a concentração de sólidos estiver controlada, ou seja, a $\pm 8\text{g/L}$. Neste reator o caudal de ar teórico projetado é de $40\text{ kg O}_2/\text{h}$ (gama de funcionamento de 0,5 a 1,1 ppm) e é fornecido através da recirculação do licor misto (4 bombas centrífugas), sendo injetado ar atmosférico nesta corrente por meio dos ecofuros.

No biorreator 1 o arejamento é feito através de discos arejadores (cerca de 66 difusores de membrana), com um caudal de ar estimado em $30\text{ kg O}_2/\text{h}$ (com gama de funcionamento de 0,5 a 2,5ppm). O arranque e paragem do sistema de arejamento dá-se conforme os valores pré-definidos no medidor de O_2 , tal como acontece com a alimentação do efluente, que também é controlada por um sensor de nível. Neste reator biológico o arejamento é eficaz, sendo que não há histórico de problemas.

O volume de cada um dos tanques de arejamento é de cerca de $94,6\text{ m}^3$. Estes foram originalmente dimensionados para uma concentração de SSV entre 5 e 15 g/L, dependendo dos valores dos parâmetros do influente e da quantidade de água a ser tratada, e uma razão F/M entre 0,09 e 0,15 g/L. (Redox, 2010)

3.2.4. Separação da biomassa

Para a fase de separação da biomassa do efluente, que resulta do tratamento biológico usa-se um processo idêntico ao que é usado no processo físico-químico, um DAF. O efluente vem do reator biológico 1, passa por um floculador, e segue até ao DAF 2. No floculador é adicionado um floculante que promove a criação de flocos de biomassa mais estáveis.

O funcionamento desta unidade é igual ao processo do DAF 1, em que o que acontece é o aumento da capacidade de flutuação dos flocos de biomassa pelas microbolhas, formando uma posterior camada de lamas à superfície, que é varrida do meio líquido para o compartimento de lamas. O efluente clarificado é descarregado no coletor municipal, que segue para a ETAR Sul da SIMRia, que depois de novo tratamento é lançado no meio hídrico.

Uma parte das lamas biológicas do DAF 2 é recirculada para o tanque de contacto, e as restantes são conduzidas para o tanque de lamas. Consoante a concentração (valores superiores a 9 g/L) dos sólidos totais nos biorreatores é feita a purga da quantidade de lamas em excesso.

3.2.5. Tanque de lamas

As lamas físico-químicas provenientes do DAF 1 e as lamas biológicas que provêm do DAF 2 são armazenadas no tanque de lamas.

O tanque de lamas apenas serve de reservatório das mesmas, uma vez que elas não são sujeitas a nenhum tipo de tratamento na ETARI, sendo encaminhadas por uma empresa licenciada na área responsável pela sua gestão. A recolha de lamas na ETARI, por parte do referido operador licenciado, acontece periodicamente, conforme a necessidade, ou seja, consoante o nível de lamas do tanque.

3.2.6. ETARI: monitorização e controlo

A ETARI foi originalmente dimensionada para tratar um caudal de 90 m³/d em modo contínuo de operação, assumindo um caudal de pico de 10 m³/h. Os parâmetros do dimensionamento encontram-se resumidos na Tabela 2.

Tabela 3 - Parâmetros monitorizados na ETARI da Prio Biocombustíveis, S.A..

Corrente/Órgão	Parâmetros a analisar ¹	Referência do ponto de amostragem
Saída do Tanque de Equalização	CQOt	Tanque de Equalização
DAF1 entrada	pH, CQOt	D _E (Corrente A)
DAF1 saída	CQOt, Fósforo, pH, Sólidos Totais	D _S (Corrente B)
Tanque de arejamento 1	CQOs, pH, Fósforo, NH ₄ ⁺ , Sedimentabilidade, Sólidos Totais	B ₂
Tanque de arejamento 2	CQOs, pH, NH ₄ ⁺ , Sedimentabilidade, Sólidos Totais	B ₁
Entrada do coletor para a SIMRia	CQOt, pH, Fósforo, NH ₄ ⁺ , Sólidos Totais	SRia (Corrente E)

¹ As análises de CQO, sólidos totais e pH são feitas diariamente, a sedimentabilidade e o amónio (NH₄⁺) são analisados semanalmente e o fósforo apenas uma vez por mês.

As águas residuais industriais para serem admitidas nos sistemas públicos de drenagem, devem respeitar parâmetros de qualidade que são impostos pelo respetivo Município e pela legislação nacional em vigor, designadamente o Decreto-Lei n.º236/98, de 1 de agosto. Os parâmetros de qualidade exigidos pela entidade em questão, a Câmara Municipal de Ílhavo (CMI), encontram-se sintetizados na Tabela seguinte.

Tabela 4 - Valores limite de emissão exigidos pela CMI para descarga na rede colectora.

Parâmetro	Limite
pH	6-12
T	≤ 30°C
CBO5	≤ 1000 mg/L
CQO	≤ 2000 mg/L
SST	≤ 1000 mg/L
SDT	≤ 7500 mg/L
Óleos e gorduras	≤ 50 mg/L
Azoto amoniacal	≤ 100 mg/L
Nitritos	≤ 10 mg/L
Nitratos	≤ 100 mg/L
Fósforo total	≤ 10 mg/L

4. Análise do histórico da ETARI

Os vários parâmetros analisados na ETARI como os sólidos totais, pH, CQO, são analisados diariamente, o amônio e a sedimentabilidade semanalmente e o fósforo mensalmente. No entanto, para analisar parâmetros operacionais como TRS, Razão F/M, entre outros, é necessário conhecer outros dados, como é o caso dos SSV e da densidade das lammas em alguns pontos de amostragem da ETARI. Os resultados dessa caracterização encontram-se na secção seguinte.

4.1. Testes complementares de caracterização

Atendendo a que não existe histórico na empresa sobre a relação entre os SSV e os ST (monitorizados por rotina), neste trabalho foi realizada essa caracterização (em 3 pontos de amostragem distintos, de acordo com a Tabela 6) com a determinação da concentração dos ST e dos SDT. Posteriormente calculou-se os SSV, i.e. estes foram determinados de forma indireta. Os resultados obtidos pela análise laboratorial são apresentados na Tabela 5, e os valores de SSV correspondentes na Tabela 6.

Tabela 5 – Valores de sólidos obtidos para os biorreatores, a recirculação de lammas e o efluente final.

Ponto de amostragem	ST [mg/L]	STF [mg/L]	STV [mg/L]
Biorreatores	7121 ± 204,7	1418 ± 87,6	5703 ± 222,7
Recirculação lammas (DAF 2)	22865 ± 3633,6	1993 ± 130,7	20872 ± 3635,9
DAF 2 saída (SIMRia)	1782 ± 108,1	1350 ± 53,6	432 ± 120,7

Ponto de amostragem	SDT [mg/L]	SDF [mg/L]	SDV [mg/L]
Biorreatores	1797 ± 275,5	1313 ± 239,0	484 ± 364,7
Recirculação lammas (DAF 2)	1674 ± 231,8	1376 ± 348,7	298 ± 418,7
DAF 2 saída (SIMRia)	1674 ± 80,3	1314 ± 162,5	360 ± 181,3

Tabela 6 – Resultados dos SSV, SSV/SST e SSV/ST obtidos através dos valores apresentados na Tabela 5, resultantes de análises laboratoriais.

Ponto de amostragem	SSV [mg/L]	SSV/SST	SSV/ST
Biorreatores	5219 ± 427,3	98%	73%
Recirculação lammas (DAF 2)	20574 ± 3659,9	97%	90%
DAF 2 saída (SIMRia)	72 ± 217,8	67%	4%

No respeitante à densidade, caracterizaram-se amostras de lamas primárias (do DAF 1) e secundárias (do DAF 2). No primeiro caso foram recolhidas três réplicas, mediu-se o volume numa proveta e pesou-se. Este procedimento foi repetido 13 dias, e o valor médio obtido foi de $852 \pm 123,6 \text{ kg/m}^3$.

A determinação da densidade das lamas secundárias, foi realizada na fase final deste trabalho, e devido à escassez de tempo, foi realizada apenas uma medição, sendo o valor obtido de 994 kg/m^3 . Sugere-se que num trabalho futuro este parâmetro seja monitorizado ao longo um determinado intervalo de tempo, no sentido de obter um valor médio mais representativo.

4.2. Análise do histórico da ETARI relativo ao ano de 2014

A análise do histórico do registo dos parâmetros monitorizados para controlo da ETARI referem-se ao ano de 2014.

4.2.1. Influyente

A ETARI da Prio Biocombustíveis, S.A. foi dimensionada para receber inicialmente um caudal diário na ordem dos $90 \text{ m}^3/\text{d}$ e CQO médio de $60\,000 \text{ mg/L}$. Nas Figuras A1, A2 e A3 do Anexo A, seção A1 observa-se que o caudal influente da ETARI é bastante inconstante tal como o CQO. Já o pH do influente é ácido e é relativamente constante. Comparando os valores da Tabela 6 com os valores do dimensionamento original da Tabela 2, verifica-se que a ETARI se encontra sobredimensionada. O caudal efetivamente tratado é, em média, 52% inferior ao previsto e o CQO à entrada da estação de tratamento é inferior em 23% dos dias analisados em 2014, com um valor médio anual de $45\,751 \text{ mg/L}$, se se excluir os períodos de paragem (que ocorreram nos meses de fevereiro - 14 dias, abril - 10 dias, agosto - 20 dias e dezembro - 11 dias) o CQO médio do influente é de $46\,714 \text{ mg/L}$ (Tabela 11, do Anexo A seção A.1).

Nota: tal como no CQO do influente (como apresentado anteriormente) nos restantes parâmetros a diferença de valores com e sem paragem são pouco diferentes, sendo ligeiramente superiores caso se exclua os dias de paragem). Assim, ao longo deste relatório vão sendo apresentados os valores médios anuais globais incluindo os dias todos de funcionamento da ETARI durante o ano de 2014.

Tabela 7 - Características do influente da ETARI da Prio Biocombustíveis, S.A. no ano 2014.

	Caudal (m^3/d)	CQO (mg/L)	pH
Média $\pm \sigma$	$46,35 \pm 16,55$	$45\,751 \pm 17\,778$	$5,52 \pm 0,21$

Os ST à entrada da ETARI não são habitualmente monitorizados, uma vez que, em estudos anteriores na empresa, se concluiu que a sua concentração era, por norma, constante (21,34 g/L). Caso haja alterações no processo produtivo, aí será possível que a quantidade de sólidos se altere, e nessa altura será necessário voltar a monitorizar estes parâmetro.

4.2.2. Tratamento físico-químico

O tratamento físico-químico tem por objetivo a remoção da maioria dos sólidos suspensos e emulsificados e da CQO insolúvel. No anexo A, secção A.2 na Tabela A2 encontram-se os dados mensais relativos ao CQO e sólidos totais durante o ano de 2014, e, na subsecção que se segue será discutido esse parâmetro.

4.2.2.1. Carência química de oxigénio

A CQO de entrada terá influência na eficiência de remoção, uma vez que a CQO de saída é relativamente constante (como se pode visualizar na Figura 7), e a curva do gráfico correspondente à percentagem de remoção de CQO tem um comportamento idêntico à curva representativa do CQO à entrada do DAF. Sendo a sua eficiência média de remoção, durante o ano 2014, de 78%. Apesar das flutuações da CQO à entrada deste órgão, a concentração de saída é relativamente constante ao longo do tempo. Isto significa que esta unidade de tratamento tem uma capacidade de “amortecer” as flutuações das condições de alimentação e tem um desempenho relativamente constante.

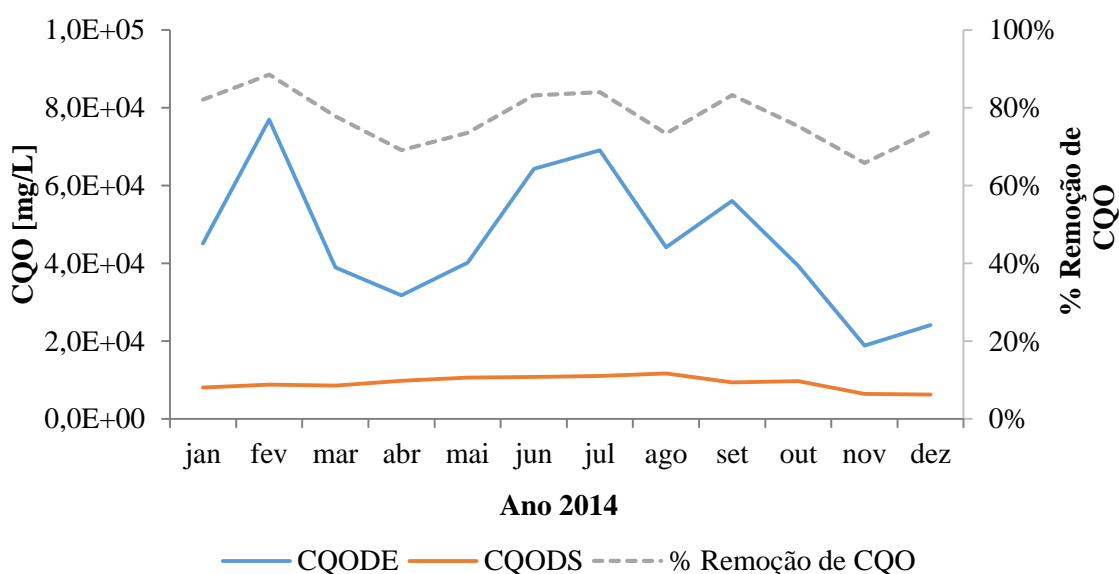


Figura 7- Evolução temporal da CQO à entrada e à saída do tratamento físico-químico.

4.2.2.2. Sólidos totais

Em relação aos sólidos, a eficiência de remoção média do DAF 1 é de 82%, assumindo um valor médio de ST à entrada de 21,34 g/L, sendo valor médio anual à saída de 3,79 g/L.

4.2.2.3. Produção de lamas primárias

Pelos dados de entrada e saída de sólidos totais da Tabela A2 do anexo A, secção A.2 e segundo a Equação 6, a produção média de lamas (primárias) no DAF 1, quando a ETARI funciona em contínuo, é dada por:

$$\begin{aligned} \text{Produção de lamas primárias} \left[\frac{\text{kg}}{\text{d}} \right]_{DAF\ 1} &= (ST_E - ST_S) \left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \right] \times Q_{influyente} \left[\frac{\text{m}^3}{\text{d}} \right] \quad (6) \\ &= (21,34 - 3,79) \times 46,35 = 813,4 \end{aligned}$$

Com este valor de caudal mássico de lamas primárias, pode calcular-se o respetivo caudal volúmico diário de lamas a retirar do DAF 1 (Equação 7), caso se conheça a sua densidade (vide Tabela A3 da seção A2, no Anexo A) e o teor de humidade (w_{WH}) das lamas que é de 0,78 (valor calculado experimentalmente).

$$\text{Caudal volúmico de lamas a purgar} \left[\frac{\text{m}^3}{\text{d}} \right]_{DAF\ 1} = \frac{\text{lamas produzidas} \left[\frac{\text{kg}}{\text{d}} \right]}{\rho_{\text{lamas DAF 1}} \left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \right] \times (1 - w_{WH})} = 4,34 \quad (7)$$

4.2.3. Tratamento biológico

O tratamento biológico tem como objetivo a remoção da matéria orgânica (biodegradável) dissolvida.

A análise feita aos dados monitorizados da ETARI, nesta seção, inclui o tanque contato, dois tanques de arejamento e o DAF 2. Na Tabela 10 do Anexo A podem ser consultados os resultados referentes a cada parâmetro discutido nesta subsecção.

4.2.3.1. Carência química de oxigénio

A água residual, chega ao sistema de tratamento biológico com uma CQO média (anual) de cerca de 9 284 mg/L (Tabela A4 da secção A.3. do Anexo A) e sai do sistema com um

valor médio de 749 mg/L, tendo assim uma eficiência de remoção de 92%, como se pode observar na Figura 8.

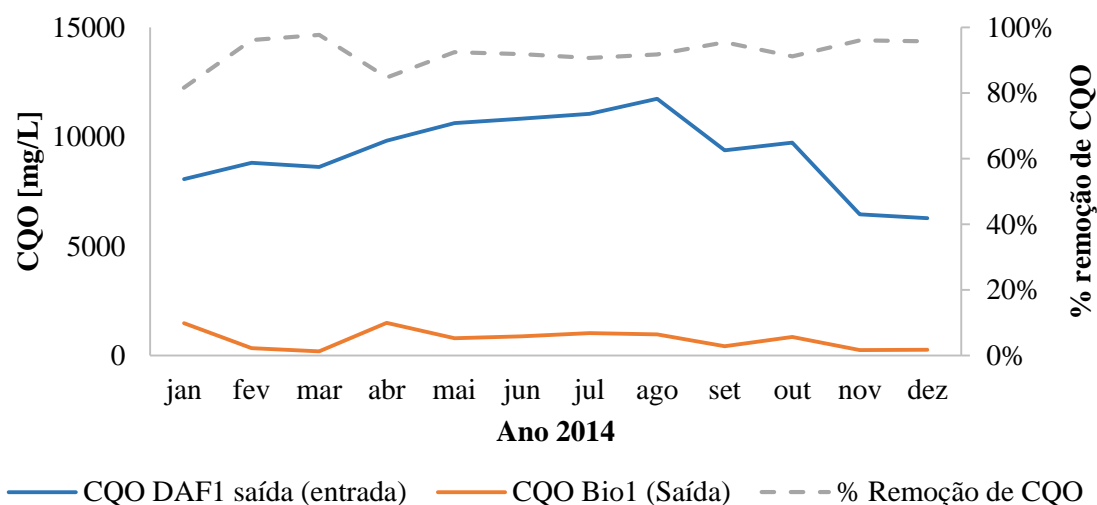


Figura 8 - Evolução temporal, ano 2014, da CQO à entrada do tanque de contacto e à saída do DAF 2.

Verifica-se uma eficiência de remoção relativamente constante no tempo, mesmo com flutuações significativas na carga orgânica na alimentação.

As variações da carga orgânica devem-se a paragens da unidade processual, em que ocorre a limpeza de equipamentos. Essas águas de limpeza são fortemente contaminadas com glicerina, contribuindo assim para uma elevada carga orgânica.

4.2.3.2. Sólidos totais

No que concerne aos sólidos totais, a sua concentração média à entrada do tratamento biológico é de 3,80 g/L e à saída de 1,98g/L (Tabela A5, da secção A.3. do Anexo A), tendo assim uma percentagem de remoção média de sólidos de cerca de 48%. A percentagem de remoção de sólidos na etapa de tratamento biológico é um pouco baixa, uma vez que, à entrada do tanque de contacto a concentração de sólidos no efluente já é pequena, porque no DAF 1 é removida a maioria dos sólidos. No entanto, é expetável que os ST diminuam, correspondendo essa diminuição ao material que foi oxidado a gases. Na figura seguinte pode observar-se a evolução temporal dos ST à entrada e saída, bem como a eficiência de remoção.

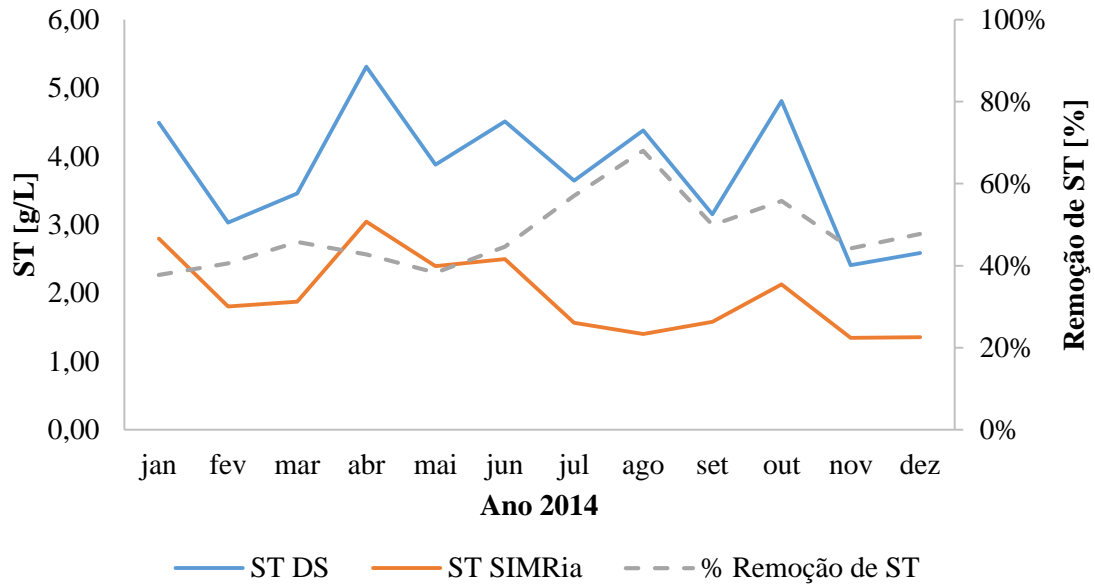


Figura 9 - Evolução temporal, ano 2014, dos ST à entrada e saída do tratamento biológico.

4.2.4. TRH, TRS e razão F/M

O tempo de retenção hidráulico do sistema de tratamento biológico (inclui tanque de contacto de DAF 2) calcula-se pela seguinte equação:

$$\tau = \frac{V}{Q} = \frac{(5,9 + (94,6 \times 2) + 5,0)}{1,93} = 103,7 \text{ h} \cong 4,32 \text{ d} \quad (8)$$

Onde Q corresponde ao caudal de alimentação à ETARI e V o volume dos reatores (correspondentes ao tanque de contacto, aos biorreatores 1 e 2 e DAF 2).

O valor obtido é bastante superior ao Tabelado na literatura (Tabela 8-16, Metcalf & Eddy, 2003), para um sistema convencional de lamas ativadas.

Na ETARI da Prio Biocombustíveis S.A. não existe um medidor do caudal da purga de lamas secundárias, assim, para calcular o mesmo utiliza-se a fórmula seguinte:

$$\begin{aligned} \text{Caudal volúmico lamas a purgar} \left[\frac{\text{m}^3}{\text{d}} \right]_{\text{DAF2}} &= \frac{P_X \left[\frac{\text{kg}}{\text{d}} \right] + \left(\frac{ST_{B1} + ST_{B2}}{2} - ST_{a \text{ manter}} \right) \left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \right] \times V_{\text{reat.bios}} [\text{m}^3]}{ST_{\text{DAF}} \left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \right] + \left(ST_{\text{SRia}} \left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \right] \times Q_{\text{tratado}} \left[\frac{\text{m}^3}{\text{d}} \right] \right)} \quad (9) \\ &= \frac{118,7 + \left(\frac{9,33 + 9,41}{2} - 9 \right) \times 189,2}{28,33 + (1,98 \times 46,35)} = 1,57 \end{aligned}$$

Com,

$$P_X \left[\frac{\text{kg}}{\text{d}} \right] = Y_{\text{obs}} \times Q \left[\frac{\text{m}^3}{\text{d}} \right] \times (S_0 - S) \left[\frac{\text{kgO}_2}{\text{m}^3} \right] \quad (10)$$

(esta fórmula resulta da adaptação da equação de produção de lamas apresentada na página 682 do Metcalf & Eddy, 2003, uma vez que os restantes membros da equação são desprezáveis)

$$P_X \left[\frac{\text{kg}}{\text{d}} \right] = 0,3 \times 46,35 \times (9\,284 - 749) \times 10^{-3} = 118,7$$

Onde $Y_{obs} = \frac{Y}{1 + K_d \theta_c} = 0,3$ (assumido o mesmo valor ao longo dos anos, consoante os parâmetros adequados descritos em baixo)

Y – coeficiente de rendimento bacteriano máximo

K_d – coeficiente de respiração endógena

θ_c – tempo de retenção de sólidos

S_0 e S – CQO no DAFs e SIMRia, respetivamente

Também o caudal de efluente é desconhecido, pelo que se assume que o caudal tratado é igual ao caudal de entrada.

Com os valores de ST presentes na Tabela A5 da secção A.3. do Anexo A, o TRS médio do sistema resulta em:

$$TRS[\text{d}] = \frac{V_{reatores}[\text{m}^3] \times \frac{ST_{B1} + ST_{B2}}{2}}{\left(ST_{DAF\ lamas} \left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \right] \times Q_{DAF\ lamas} \left[\frac{\text{m}^3}{\text{d}} \right] \right) + \left(ST_{SRia} \left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \right] \times Q_{SRia} \left[\frac{\text{m}^3}{\text{d}} \right] \right)} \quad (11)$$

$$TRS[\text{d}] = \frac{200,1 \times \frac{9,33 + 9,41}{2}}{(28,33 \times 14,30) + (1,98 \times 46,35)} = 3,7$$

Nota: para informação mais detalhada, consultar Tabela 10 do Anexo A.

O valor dos ST à saída do DAF foi calculado na empresa num trabalho anterior. O caudal vem dos cálculos apresentados na Tabela C1 da secção C.1. do Anexo C.

Utilizando a equação anterior na etapa de tratamento biológico, verifica-se que os valores de TRS variam e, a sua média ronda os 3,7 dias (Tabela A6 da secção A.3. do Anexo A), o valor médio de TRS para o sistema em causa é de 3 - 4 dias (Metcalf & Eddy, Tabela 8-16). Raramente ocorrem situações de valores acima dos 4 dias, o que indica que não haverá lamas velhas. Conforme estudos realizados anteriormente a este sistema, as análises microbiológicas confirmam esta hipótese, porque não estão presentes os microrganismos nem a estrutura dos flocos habitualmente detetados em situações de lamas velhas. (Azenha, 2012)

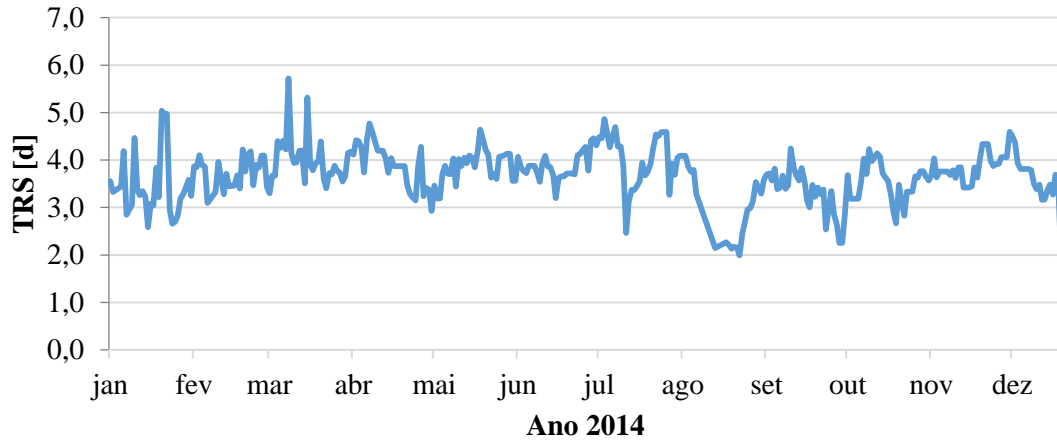


Figura 10 - Evolução temporal, ano 2014, do tempo de retenção de sólidos.

Com os valores da Tabela A7 da secção A.3. do Anexo A, a razão F/M é dada pela equação seguinte:

$$\frac{F}{M} [d^{-1}] = \frac{Q_{tratado} \left[\frac{m^3}{d} \right] \times CQO_{DAFS} \left[\frac{kg}{m^3} \right]}{V_{reatores} [m^3] \times SSV_{reatores} \left[\frac{kg}{m^3} \right]} = \frac{Carga\ Orgânica \left[\frac{kg}{d} \right]}{Massa\ bacteriana [kg]} \quad (12)$$

$$\frac{F}{M} [d^{-1}] = \frac{46,35 \times (9284 \times 10^{-3})}{200,1 \times 6,84} = 0,31$$

Onde,

$$SSV_{reatores} \left[\frac{kg}{m^3} \right] = \frac{ST_{B1} + ST_{B2}}{2} \left[\frac{kg}{m^3} \right] \times 0,73$$

$$SSV_{reatores} \left[\frac{kg}{m^3} \right] = \frac{9,33 + 9,41}{2} \times 0,73 = 6,84$$

Nota: para informação mais detalhada, consultar Tabela 10 do Anexo A.

Normalmente um sistema de lamas activadas tem uma razão F/M típica entre 0,2 e 0,6 kg CBO₅/(kg SSV.d) (Lin & Lee, 2007; Metcalf & Eddy, 2003) o que para o caso em questão seria, equivalente a 0,4 - 1,2 kg CQO/(kg SSV.d). Mais especificamente para uma indústria de produtos químicos a razão F/M típica é de 0,12 kg CBO₅/(kg SSV.d) (Fonseca & Teixeira, 2007), o que no caso da ETARI da Prio Biocombustíveis S.A. seria 0,24 kg CBO₅/(kg SSV.d), valor relativamente próximo da razão F/M média obtida.

Ao longo do ano de 2014 os valores diários sofrem alguma oscilação, estando muitas vezes abaixo dos 0,2 d⁻¹ e superiores a 0,6 d⁻¹. Quando os valores da razão F/M são muito

baixos indica a existência de condições limitantes de substrato, que causam uma rápida diminuição da taxa metabólica, levando a uma etapa de respiração endógena e consequente morte celular. Por outro lado, quando são elevados a taxa de metabolismo é máxima e grande parte de CBO₅ é removida (secção 2.2.2).

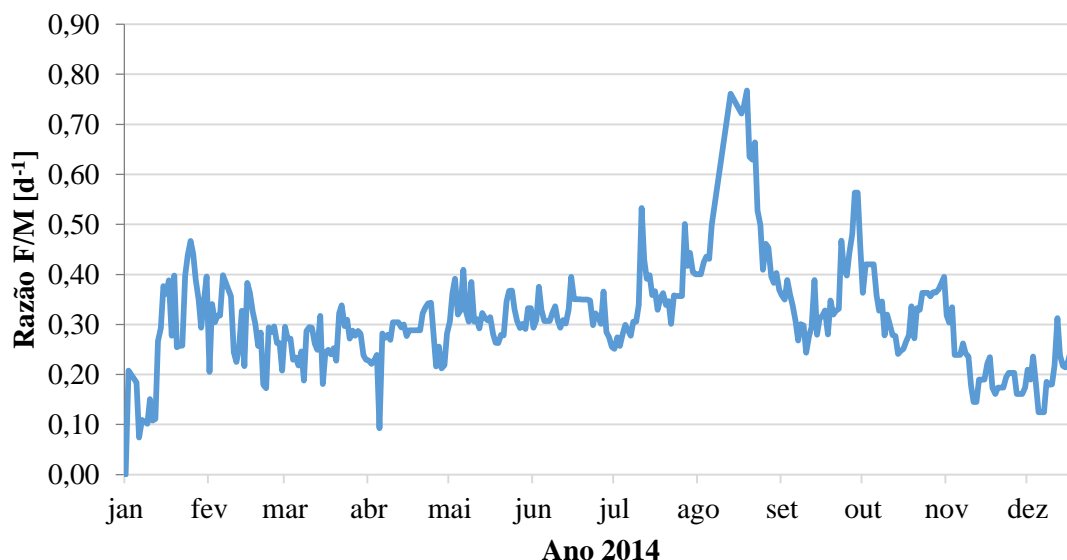


Figura 11- Evolução temporal, ano 2014, da razão F/M do tratamento biológico da ETARI.

4.2.5. Necessidades de oxigénio

O fornecimento de oxigénio aos biorreatores foi calculado usando a equação:

$$\text{Necessidades de O}_2 [\text{kgO}_2/\text{d}] = \frac{Q(S_0 - S)}{f} - 1,42P_x \quad (13)$$

f fator de conversão de CBO infinito para CQO, no caso de S ter unidades de CQO.

O valor médio obtido foi de $226 \pm 59,0 \text{ kg O}_2/\text{d}$.

Nota: para informação mais detalhada, consultar Tabela 10 do Anexo A.

4.2.6. Nutrientes e separação da biomassa

Num tratamento biológico a razão C(CBO₅):N:P deveria ser 100:5:1 para um correcto funcionamento do mesmo, visto que razões superiores reduzem a taxa de remoção de CBO e consequentemente promovem o crescimento de bactérias filamentosas. (Eckenfelder & Grau, 1992)

Para quantificação da carga orgânica na ETARI é apenas monitorizada a CQO total, CQO_T (apenas nos biorreatores é medida a CQO sóluvel, CQO_s), para alguns cálculos dos balanços mássicos assume-se que CBO₅/CQO_{total} = 0,5. Assim vem:

$$C(CQO):N:P = 200:5:1 \quad (14)$$

As necessidades de nutrientes devem ser avaliadas no efluente à entrada do tratamento biológico. Este deveria estar caracterizado em termos de:

- CBO₅ – como está em CQO_{total} foi assumido neste trabalho que CBO₅=0,5 CQO_{total};
- N – como não é monitorizado assumiu-se que a concentração de NH₄⁺ no efluente neste ponto é igual à média dos dois biológicos. Apesar de ser uma aproximação muito pouco válida, porque nos reatores biológicos já foi adicionada ureia, logo a concentração de N não é a original do efluente. (Daqui resulta a sugestão de que se passe a ser quantificados também as concentrações de N à saída do DAF 1);
- P – como também não é monitorizado (só monitorizado no biorreator 1) assumiu-se que a concentração do P no efluente à entrada do tratamento biológico é igual à do biorreator 1.

Após estas suposições chegou-se aos valores presentes na Tabela 8.

Tabela 8 – Valores relativos a CBO₅, NH₄⁺, PO₄³⁻ para o efluente e valores teóricos.

	mg/L	mol/L			Efluente	Teórico
CBO ₅	4642	145		C/N =	11144	20
NH ₄ ⁺	0.234	0.013		C/P =	155	100
PO ₄ ³⁻	89.0	0.938				

Conclui-se que terá que ser adicionado N e não é necessário adicionar P.

O excesso de fósforo, deve-se essencialmente ao uso de ácido fosfórico na etapa de neutralização dos óleos vegetais.

Na Figura 12 são apresentados os valores de fósforo registados ao longo do ano de 2014, à saída do DAF 1, no bioreator 1 e no efluente final (saída para a SIMRia).

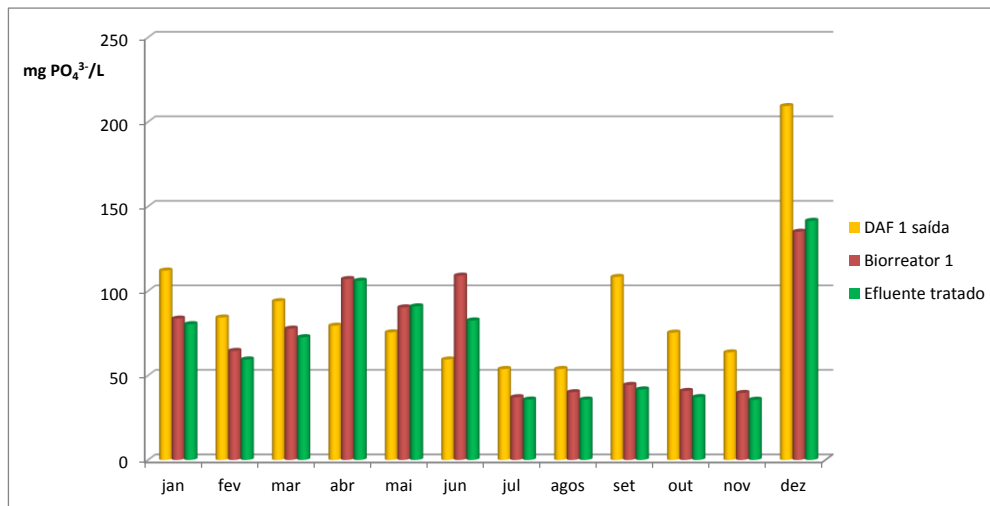


Figura 12 - Valores de fósforo ao longo do ano de 2014, à saída do DAF 1, no biorreator 1 e no efluente final.

Na Figura 13 são apresentados os valores de amónio registados ao longo do ano de 2014, nos biorreatores e no efluente final (saída para a SIMRia).

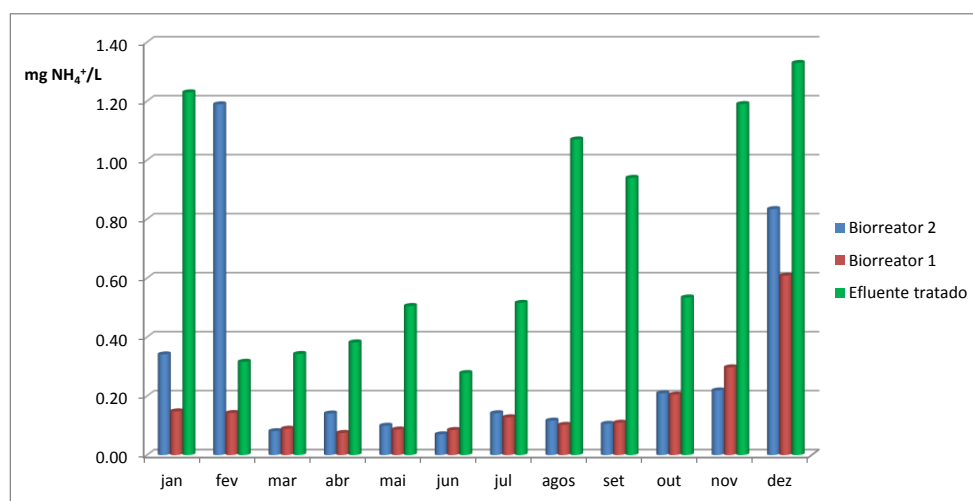


Figura 13 - Valores de amónio registados ao longo do ano de 2014, nos biorreatores e no efluente final.

Os valores de amónio apresentados na Figura 13 nos reatores biológicos encontram-se semelhantes ao longo do tempo, a exceção do mês de janeiro, fevereiro e dezembro que se encontram um pouco superiores aos restantes. No caso do efluente enviado para a SIMRia, os valores são mais elevados, sendo que o azoto é limitante é necessário adicionar ureia. Assim, a quantidade de azoto a adicionar é calculada da seguinte forma:

$$\begin{aligned}
 &\text{Caudal mássico de azoto necessário } \left(\frac{\text{kg N}}{\text{d}} \right) = \\
 &= \frac{\text{carga orgânica } \left(\frac{\text{kg}}{\text{d}} \right) \times 5}{200} \times \frac{14}{32} - \text{NH}_4^+_{\text{Biorreatores}} \left(\frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \right) \times \frac{14}{18} \times Q_{\text{influyente}} \left(\frac{\text{m}^3}{\text{d}} \right) \quad (15)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Caudal mássico de azoto necessário } \left(\frac{\text{kg N}}{\text{d}} \right) &= \\ &= \frac{435,34 \times 5}{200} - \left((0,23 \times 10^{-3}) \times \frac{14}{18} \times 46,35 \right) = 4,70 \end{aligned}$$

Para o caso em estudo o azoto necessário em média é de 4,7 kg N/d.

Este nutriente é fornecido ao processo biológico na forma de ureia (NH_2CONH_2). Por outro lado, a solução de ureia usada na ETARI possui uma concentração de azoto de 20,5 % (m/m) e uma densidade de 1,05 kg/L. Assim, o caudal volúmico diário a fornecer de solução de ureia é:

$$\begin{aligned} Q_{\text{sol.ureia}} \left[\frac{\text{L}}{\text{d}} \right] &= \text{Azotonecessário} \left[\frac{\text{kg N}}{\text{d}} \right] \times \frac{\rho_{\text{sol.ureia}} \left[\frac{\text{kg sol. ureia}}{\text{L sol. ureia}} \right]}{\% \text{ N na sol. ureia} \left[\frac{\text{kg N}}{\text{kg sol. ureia}} \right]} \times 100 \Leftrightarrow \\ \Leftrightarrow Q_{\text{sol.ureia}} \left[\frac{\text{L}}{\text{d}} \right] &= 4,70 \left[\frac{\text{kg N}}{\text{d}} \right] \times \frac{1,05 \left[\frac{\text{kg sol. ureia}}{\text{L sol. ureia}} \right]}{20,5 \left[\frac{\text{kg N}}{\text{kg sol. ureia}} \right]} \times 100 \cong 21,9 \end{aligned} \quad (16)$$

No último reator do tratamento biológico, DAF 2 que funciona como decantador secundário, existem 3 correntes: C, E e F (secção 3.3.), influente (entrada), efluente (saída) e purga/recirculação de lamas (saída com duas vias, recirculação de lamas ao tanque de contacto e purga de lamas para o tanque de lamas), respetivamente. As características médias respetivas ao ano em estudo (2014) destas correntes encontram-se resumidas na Tabela 9.

Tabela 9 - Caracterização das correntes de entrada e saída do DAF 2.

Correntes	CQO [mg/L]	pH	ST [g/L]
C	851,0	7,52	9,30
E	753,7	7,49	2,07
F	753,7 ¹	7,49 ¹	26,20

¹ A CQO e o pH da corrente de recirculação que sai do DAF 2 não são monitorizados. Assim sendo, assume-se que os seus valores são iguais do efluente.

Pela equação seguinte, a eficiência média de remoção de ST no DAF 2 é de 77,7%.

$$(\%)_{ST_{DAF2}} = \frac{ST_{B1} - ST_{SRia}}{ST_{B1}} \times 100 = \frac{9,30 - 2,07}{9,30} \times 100 \approx 77,7\% \quad (17)$$

Os órgãos de separação física, como é o caso do DAF 2, não são dimensionados para remoção de CQO, mas sim para a remoção de sólidos suspensos. Apesar disso se a carga orgânica que chega ao DAF ainda for significativa ocorrerá naturalmente alguma remoção de matéria orgânica, o que se confirma com os valores apresentados em cima.

Na Tabela 10 e na Tabela A10 do anexo A são apresentados todos os dados apresentados neste capítulo de forma resumida e simplificada, de forma a poder-se visualizar todos os resultados em cada mês do ano de 2014 para os vários parâmetros analisados.

Tabela 10 - Tabela comparativa dos valores da literatura com os resultados dos reatores biológicos.

Processo	τ [d]	F/M [d ⁻¹]	Carga volúmica [kg CBO ₅ /(m ³ .d)]	SST _{reator} [mg/L]	TRS [d]
Mistura completa (Metcalf & Eddy)	3 - 5	0.2 - 0.6	0.3 - 1.6	1500 - 4000	3 - 15
Biológico da ETARI	✓	✓	✓	×	✓

4.2.7. Avaliação de cumprimento dos VLE

O rendimento do tratamento global da ETARI é dado pelas seguintes fórmulas (valores apresentados na Tabela A9 da secção A.4. do anexo A):

$$(\%)_{CQO} = \frac{CQO_{DAFE} - CQO_{SRia}}{CQO_{DAFE}} \times 100 = \frac{45751 - 749}{45751} \times 100 \approx 98\% \quad (18)$$

$$(\%)_{ST} = \frac{ST_{DAFE} - ST_{SRia}}{ST_{DAFE}} \times 100 = \frac{21,34 - 1,98}{21,34} \times 100 \approx 91\% \quad (19)$$

Sendo assim a eficiência média de remoção de CQO da estação de tratamento de cerca 98% e de remoção de ST de 91%.

Os valores médios dos parâmetros do efluente da ETARI da Prio Biocombustíveis S.A. que é descarregado no coletor da SIMRIA estão presentes na Tabela 11 (apresentada de seguida) e os VLE impostos pela Câmara Municipal de Ílhavo encontram-se na Tabela 4 da secção 3.2.6., e também na Tabela seguinte para comparação. Conclui-se portanto que todos os valores indicados cumprem o estipulado legalmente.

Tabela 11 - Parâmetros do efluente tratado da ETARI e respectivos VLE, ano 2014.

Ano 2014	CQO (mg/L)	ST (g/L)	pH	NH ₄ ⁺ (mg/L)
VLE	≤ 2000	≤ 8,5	6-12	≤ 100
ETARI média	749	1,98	7,49	0,69

4.2.8. Comparação de valores: paragem e produção

Os valores obtidos em dias de produção e em dias de paragem são diferentes para as diversas análises. Por exemplo, em períodos de produção o caudal de alimentação à ETARI é tipicamente o dobro comparativamente aquando paragem da produção, uma vez que o CQO insolúvel enviado para o tanque de equalização é elevado. Já em relação aos sólidos totais isso não se verifica, pois estes são relativamente idênticos nas duas situações. Em relação ao CQO visualizam-se valores mais elevados à entrada da estação de tratamento quando o processo de produção está parado, uma vez que as águas de lavagem e da manutenção de equipamentos têm elevada concentração de glicerina. Uma vez que a glicerina é solúvel em água, a sua remoção não será feita no primeiro DAF, pois este remove essencialmente CQO insolúvel, daí obterem-se valores elevados de CQO à saída do DAF 1 (Tabelas A2 e A9 anexo A).

Os períodos de paragem ocorreram nos meses de Fevereiro (14 dias), Abril (10 dias), Agosto (20 dias) e Dezembro (11 dias), afetando assim as condições do influente da ETARI.

Após uma análise do histórico dos parâmetros monitorizados foram realizados balanços mássicos que serão apresentados na secção que se segue.

4.3. Balanços mássicos

Ao longo deste capítulo encontram-se as equações de balanços mássicos às unidades de tratamento físico-químico e biológico e ao tratamento global da ETARI.

Por norma, para estes balanços utilizam-se parâmetros como o CBO₅ e os SSV, neste trabalho são utilizados parâmetros como o CQO e os ST, uma vez que, são estes os parâmetros diariamente analisados pela empresa. Assim sendo assume-se que CBO₅/CQO=0,5 (Redox, 2010) e SSV/ST=0,8.

No entanto, a relação entre SSV/ST necessita de ser conhecida com precisão, para que se consiga perceber o tipo de sólidos presentes no sistema biológico. Para o tipo de efluente presente na ETARI da Prio Biocombustíveis, S.A. esta razão é usualmente assumida como sendo 80% (Lin & Lee, 2007). Para além do mencionado na literatura, esta questão foi estudada na empresa (Azenha, 2012), confirmando esse valor (SSV = 80% ST). No entanto a razão de SST/ST=0,8 foi analisada pela autora deste trabalho, para confirmar se este valor assumido até então ainda se encontrava correto segundo os processos laboratoriais descritos no Standard Methods, para a análise de sólidos. E a razão obtida

foi de 0,73. Os SSV nos ST presentes nos reatores biológicos correspondem a 73% (Tabela E1, anexo E).

Em todas as equações usadas nos balanços mássicos foram feitos ajustes consoante a metodologia aplicada na empresa. Ou seja, assumem-se muitas variáveis em função do modo de funcionamento da ETARI. Assim, as fórmulas usadas são específicas para a ETARI da Prio Biocombustíveis, S.A., não podendo ser aplicadas de forma direta a outros processos.

No estudo e desenvolvimento dos balanços mássicos, foi possível aproveitar não só informações para este relatório bem como desenvolver as equações e os dados mestre para a aplicação dos mesmos num programa informático, Accept, melhorando o controlo do funcionamento da ETARI por parte da equipa de produção, facilitando aos operadores os processos diários associados.

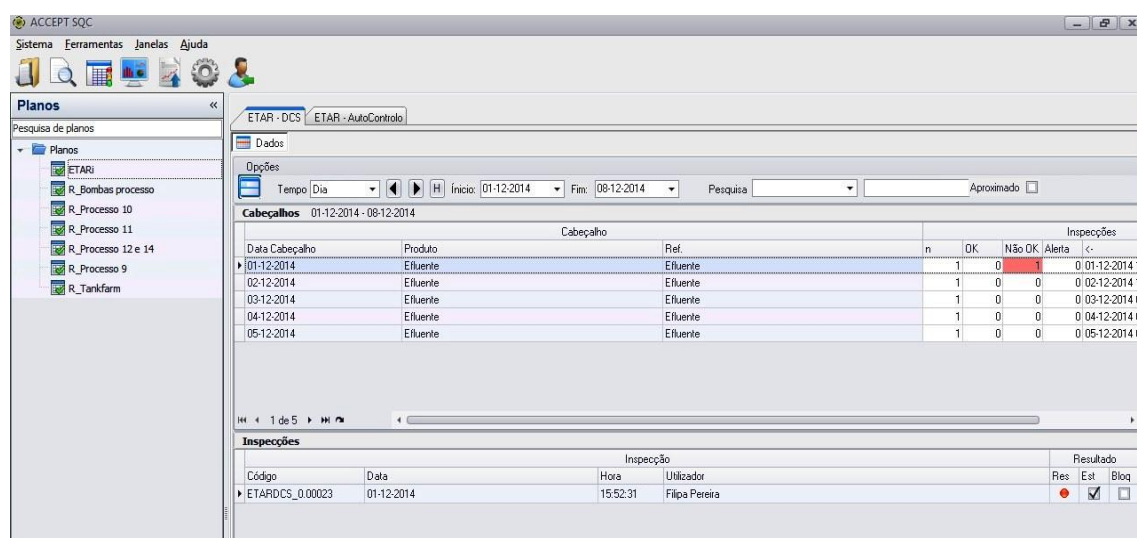


Figura 14 - Programa Accept usado na Prio Biocombustíveis S.A. para melhoria nos várias etapas da produção.

A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
						07F21	Totalizador	Total de efluente tratado diário	Quantitativa	
							$\eta_{CQO} = [(CQO_{DAF entrada} - CQO_{DAF saída}) / CQO_{DAF entrada}] \times 100$	Rendimento da Remoção de CQO	Quantitativa	
							$\eta_{Sólidos} = [(21,34 - Sólidos_{DAF saída}) / 21,34] \times 100$	Rendimento da Remoção de ST	Quantitativa	
							$lamas produzidas = [(21,34 - Sólidos_{DAF saída}) \times Totalizador_{07F21}]$	Lamas Produzidas do DAF 1	Quantitativa	
							$lamas purgar DAF1 = lamas produzidas / 852$	Lamas a Purgar do DAF 1	Quantitativa	
							$\eta_{CQO} = [(CQO_{DAF saída} - CQO_{BIO 1}) / CQO_{DAF saída}] \times 100$	Rendimento da Remoção de CQO	Quantitativa	
							$P_x = 0,3 \times Caudal_{lamas DAF 2} \times (CQO_{DAF saída} - CQO_{SIMRIA})$	Produção de lamas totais	Quantitativa	
							$lamas purgar DAF2 = (P_x + [(Sólidos_{BIO 1} - Sólidos_{BIO 11/2}) - 8,5] \times 189,2) / (Sólidos_{BIO 1} + (Sólidos_{SIMRIA} \times Caudal_{lamas DAF 2}))$	Lamas a Purgar do DAF 2 mantendo biomassa de 8,5 g/L	Quantitativa	
							$TRS = (189,2 \times ((Sólidos_{BIO 1} - Sólidos_{BIO 11/2}) / ((Sólidos_{BIO 1} \times Totalizador_{07F21}) + (Sólidos_{SIMRIA} \times Caudal_{lamas DAF 2})))$	Tempo de Retenção de Sólidos	Quantitativa	
							$C.O. = CQO_{DAF saída} \times Totalizador_{07F21}$	Carga Orgânica	Quantitativa	
							$M.B. = (Sólidos_{BIO 1} - Sólidos_{BIO 11/2}) \times 189,2 \times 0,8$	Massa Bacteriana	Quantitativa	
							$F/M = (Totalizador_{07F21} \times CQO_{DAF saída}) / (189,2 \times SSV_{Reatores})$	Razão F/M (food/microorganism)	Quantitativa	
							$SSV_{Reatores} = (Sólidos_{BIO 1} - Sólidos_{BIO 11/2}) \times 0,8$	Sólidos Suspensos Voláteis nos reatores biológicos (conversão)	Quantitativa	
							$\eta_{CQO} = [(CQO_{BIO 1} - CQO_{SIMRIA}) / CQO_{BIO 1}] \times 100$	Rendimento da Remoção de CQO do DAF 2	Quantitativa	
							$\eta_{Sólidos} = [(Sólidos_{BIO 1} - Sólidos_{SIMRIA}) / Sólidos_{BIO 1}] \times 100$	Rendimento da Remoção de ST do DAF 2	Quantitativa	
							$\eta_{CQO} = [(CQO_{DAF entrada} - CQO_{SIMRIA}) / CQO_{DAF entrada}] \times 100$	Rendimento da Remoção de CQO da ETARI	Quantitativa	
							$\eta_{Sólidos} = [(21,34 - Sólidos_{SIMRIA}) / 21,34] \times 100$	Rendimento da Remoção de ST da ETARI	Quantitativa	
							$Q_{max} = [F/M \times ((Sólidos_{BIO 1} - Sólidos_{BIO 11/2}) \times 189,2)] / CQO_{DAF saída}$	Caudal máximo diário a tratar	Quantitativa	

Figura 15 - Dados mestre para introduzir no programa Accept.

5. Caracterização do comportamento hidrodinâmico da ETARI através da técnica de distribuição de tempos de residência

5.1. Introdução

Há algum tempo que a equipa responsável pelo controlo e monitorização da ETARI considerou importante conhecer o comportamento hidrodinâmico do processo biológico. Para esse efeito, em 2013, no âmbito de um estágio curricular (Gonçalves, S., 2013), foi aplicada a técnica estímulo-resposta aos órgãos que constituem o referido processo. Os resultados deste ensaio não foram muito conclusivos face à escassez de informação, quer devido do número e localização dos pontos/locais de monitorização, quer na duração do ensaio, que foi interrompido precocemente devido à falta de efluente. Todavia, e segundo Gonçalves (2013): “Este trabalho foi exploratório e permitiu inferir sobre o comportamento hidráulico dos reatores que fazem parte do tratamento biológico da ETARI. Para um conhecimento mais detalhado de cada um deles, sugere-se a realização de ensaios estímulo-resposta individualizados”.

Assim, neste trabalho (de continuidade) foi realizado o mesmo tipo de ensaio estímulo-resposta, com a mesma substância traçadora usada por Gonçalves (2013). A metodologia adotada no ensaio é apresentada na secção 5.2; os resultados na secção 5.3 e a modelização dos resultados na secção 5.4.

5.2. Metodologia do ensaio estímulo-resposta

Geralmente, o uso da técnica estímulo pulso-resposta é mais conveniente do que a de estímulo degrau, particularmente em ensaios à escala real (Capela *et al.*, 2009). Assim, a técnica estímulo-resposta adotada neste trabalho foi a do tipo pulso, também conhecida por δ -Dirac, com a injeção de traçador no tempo zero ($t = 0$) no tanque de contacto (vide Figura).

A substância traçadora (ou traçador) utilizada foi a eosina Y, e os motivos para a sua seleção podem ser consultados em Gonçalves (2013). Esta autora verificou que esta substância era parcialmente (30% m/m) adsorvida pela biomassa, de modo irreversível, pelo menos no período em que decorreram os ensaios preliminares.

Apesar da ETARI não operar em regime diário contínuo, devido a períodos de paragem do processo industrial, no estudo do comportamento hidrodinâmico do tratamento biológico desta unidade foi assegurada uma alimentação (influyente) contínua de cerca de 4 m³/h durante onze dias. Esta foi a duração do ensaio, sendo superior à mínima recomendada de 5 vezes o tempo de residência hidráulico (Fogler, 1999) para este tipo de estudos.

O teste englobou o tanque de contacto, os dois reatores biológicos e o DAF 2, com volumes úteis de 5,9 , 94,6 , 94,6 e 5 m³, respetivamente. O caudal de alimentação ao tanque de contacto foi de 4,01 m³/h (como acima referido) e de saída do biorreator 1 para o DAF2 de 5,09 m³/h, ambos medidos por caudalímetros com controlo presencial e *online*. Os restantes caudais foram determinados por balanços mássicos (ver Anexo C).

Descrevendo a realização do estímulo com mais detalhe: 1,95 kg de eosina Y foram previamente diluídos em 20L de água da torneira, correspondendo a uma concentração máxima temporária no interior dos reatores biológicos de 10,3 mg/L. Este traçador foi rapidamente (menos de 2 minutos) injetado no tanque de contacto.

No início e no fim do ensaio traçador foi feita uma análise microbiológica por um responsável da empresa. Os resultados são apresentados na Tabela B1 no anexo B. Concluindo-se que não houve alteração microbiana provocada pela presença da Eosina.

5.2.1. Pontos de amostragem

Foram selecionados sete pontos de amostragem (Figura 16) para monitorização da concentração de traçador, $C(t)$:

- Ponto 6 - a corrente do DAF1 para o tanque de contacto, no sentido de medir a absorvância do influente no comprimento de onda selecionado para monitorizar a concentração de eosina Y;
- Ponto 1 - à saída do tanque de contacto;
- Ponto 5 - no biorreator 2, para comparar com a saída do biorreator 2 (ponto 2a) e averiguar se estes possuem concentrações semelhantes;
- Ponto 2a - à saída do biorreator 1;
- Ponto 2b - na corrente de recirculação do biorreator 1 para o tanque de contacto, para verificar se existe segregação neste reator (por comparação com o ponto 2a), visto que as saídas deste reator não se encontram à mesma cota;
- Ponto 3 - à saída do DAF 2 (designada também por SIMRia), com o objetivo de obter a curva resposta do sistema em estudo;
- Ponto 4 - na corrente de recirculação de lamas do DAF 2 para o tanque de contacto, para averiguar se a curva resposta é semelhante à do ponto 3, visto tratar-se de duas correntes provenientes do mesmo órgão, mas uma é de lamas biológicas e outra de efluente tratado.

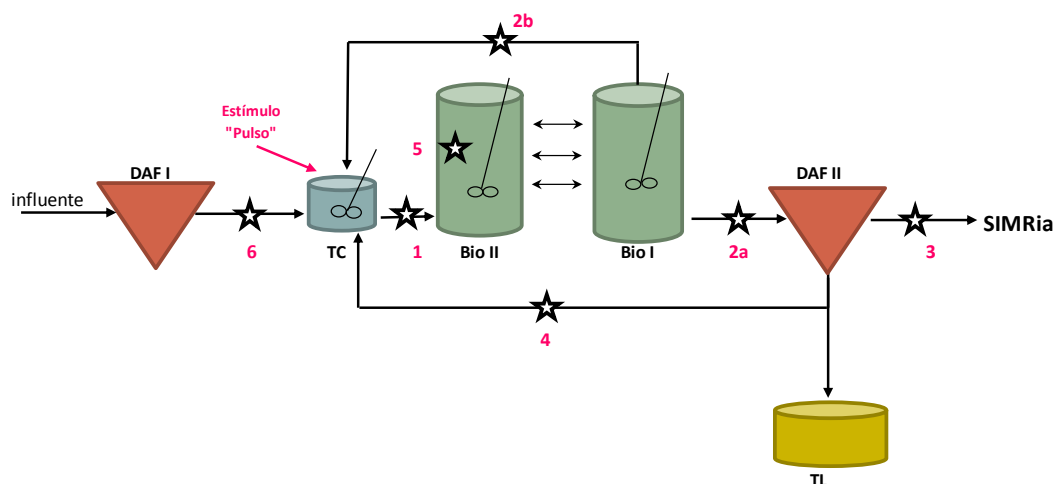


Figura 16 – Localização (e referência) dos pontos de amostragem no ensaio estímulo-resposta aos órgãos do tratamento biológico da ETARI.

Nos sete pontos, as amostras foram recolhidas com periodicidades diferentes; inicialmente começaram a ser recolhidas de 30 minutos em 30 minutos, durante o horário laboral, e de 1h em 1h em horário pós-laboral. Com o decorrer do ensaio essa frequência de amostragem foi variando consoante os resultados obtidos nas análises precedentes. Durante o período laboral a recolha foi realizada pela autora deste trabalho, e fora desse período pelos operadores da ETARI. As amostras foram recolhidas em frascos de plástico e armazenadas no frigorífico durante o período que mediou a sua recolha e caracterização.

5.2.2. Processamento das amostras

No laboratório as amostras foram processadas de acordo com o seguinte procedimento:

- i. inicialmente foram submetidas a um processo de centrifugação com o intuito de retirar os sólidos em suspensão, que podiam interferir com a etapa seguinte;
- ii. retirou-se o sobrenadante obtido na etapa anterior e determinou-se a sua absorbância num espectrofotómetro a 517 nm, comprimento de onda onde a eosina Y possui um máximo de absorção;
- iii. a concentração de eosina Y foi calculada recorrendo a retas de calibração, determinadas todos os dias, usando duas gamas de padrões desta espécie (Tabela 12): gama alta e gama baixa, usadas consoante a concentração das amostras analisadas.

Os diversos padrões foram preparados a partir de uma solução *stock* de eosina Y a 12 mg/L, em balões de diluição de 250 mL para a gama alta e de 100 mL para a gama baixa. Os volumes pipetados encontram-se elencados na Tabela 12.

Tabela 12 - Gama dos padrões utilizados nas retas de calibração.

Gama alta		Gama baixa	
C_f [mg/L]	V_i [mL]	C_f [mg/L]	V_i [mL]
0,6	12,5	0,24	2,0
1,2	25,0	0,48	4,0
2,4	50,0	0,72	6,0
3,6	75,0	0,96	8,0
4,8	100,0		
6,0	125,0		
7,2	150,0		
8,4	175,0		
9,6	200,0		
10,8	225,0		
12,0	250,0		

As absorvâncias de ambas as gamas de padrões obedeceram lei de Lambert-Beer, com coeficiente de correlação sempre superiores a 0,99.

5.3. Resultados do ensaio estímulo-resposta

Como foi referido anteriormente, o ensaio estímulo-resposta teve uma duração de 11 dias, e no final deste procedeu-se ao tratamento de dados da informação recolhida, nomeadamente das curvas resposta (secção 5.3.1). Foi realizado um teste de consistência ao ensaio (secção 5.3.2), no sentido de averiguar se a massa de traçador injetada saiu do sistema na sua totalidade, e com isso validar o ensaio.

Após a validação do ensaio, as curvas resposta foram tratadas no sentido de determinar as curvas de densidade de tempos de residência, $E(t)$ e $E(\theta)$ (secção 5.3.3) e o tempo médio de residência do sistema.

Finalmente, as curvas $E(\theta)$ foram modelizadas recorrendo a diferentes famílias de modelos: associação de tanques perfeitamente misturados (CSTR) em série, modelo de compartimentos e modelo distribuição gama.

5.3.2. Curvas resposta

A evolução temporal da concentração de traçador nos vários pontos de amostragem encontra-se representada na Figura .



Figura 17 - Evolução temporal da concentração de traçador nos vários pontos de amostragem da unidade de tratamento biológico da ETARI.

Analisando a Figura , observa-se que a concentração de eosina Y calculada no ponto 6, i.e. a jusante da unidade de tratamento biológico não é nula. Naturalmente que não se trata da presença desta substância, mas sim de outras que absorvem no comprimento de onda selecionado. Para anular esta interferência, recalcularam-se as concentrações nos restantes pontos de amostragem, subtraindo a cada $C_i(t)$, a concentração média registada no ponto 6, sendo $i = 1, 2a, 2b, 3, 4$ e 5. Os resultados encontram-se na Figura .

Na Figura (a), os resultados referentes ao Ponto 1 evidenciam que: (i) foi efetivamente conseguida a injeção de traçador do tipo δ -Dirac, atendendo a que o tanque de arejamento é agitado, e (ii) a ocorrência de um curto-circuito no período inicial do ensaio.

Da Figura (b) observa-se que os biorreatores apresentam uma composição muito semelhante, pois as concentrações nos pontos 5, 2a e 2b são similares, à exceção da primeira hora do ensaio. Assim, pode inferir-se que os dois biorreatores poderão comportar-se do ponto de vista hidrodinâmico, como um só.

No que concerne à concentração de traçador nas correntes do DAF2, Figura (c), regista-se uma diferença entre a de entrada (Ponto 2a) e as de saída (Ponto 3 e Ponto 4), sendo que estas últimas são muito semelhantes entre si. Este resultado era inesperado, porque este órgão não possui um volume que justifique uma “diluição” de um fator de 2 (observado). Equacionou-se a possibilidade de haver alguma interferência do floculante, que é adicionado nesta etapa do tratamento, para aumentar a eficiência de separação da biomassa. Assim, no sentido de testar esta hipótese, foi levado a cabo um ensaio (no laboratório) em “reatores” descontínuos.

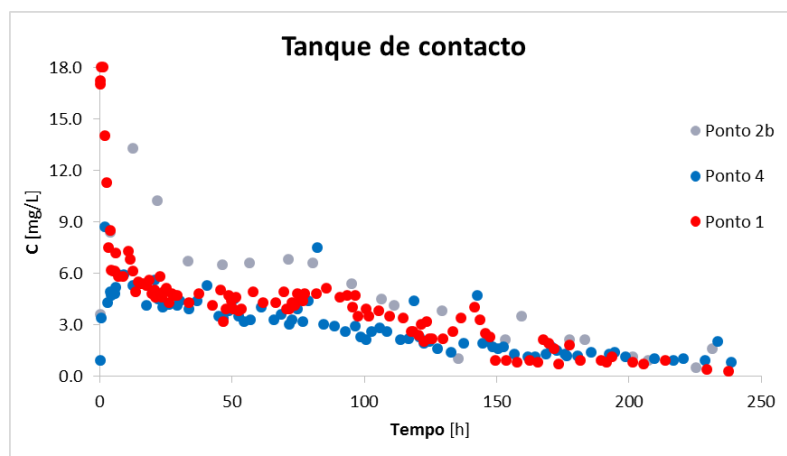
Ensaio floculante vs eosina Y

Este ensaio consistiu na utilização de quatro copos, com concentrações semelhantes de eosina Y (dissolvida em efluente do Ponto 2) e com diferentes doses de floculante, adicionado no tempo zero,: (1) sem floculante, (2) $\frac{1}{2}$ da dose habitualmente usada no DAF2, (3) dose habitualmente usada no DAF2 e (4) o dobro da dose habitualmente usada no DAF2.

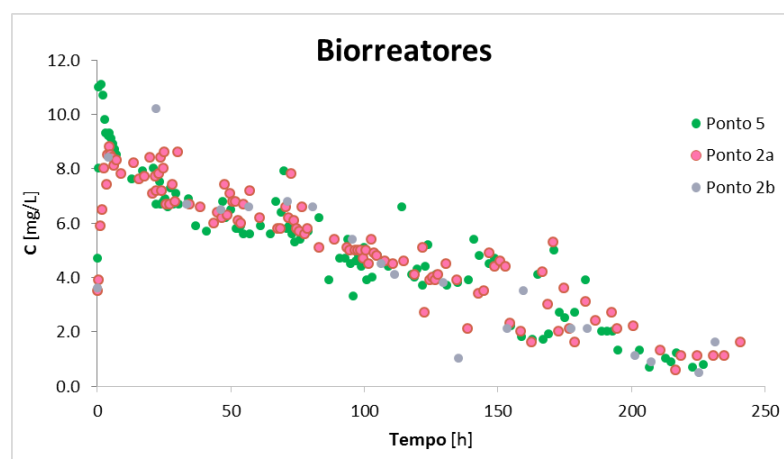
Aquando a adição do floculante constatou-se visualmente que uma parte da eosina Y “agregava-se” ao mesmo, sendo por isso removida da solução, ficando esta com uma tonalidade mais clara.

Foram retiradas alíquotas a diferentes tempos durante 1 hora para medição de absorvância a 517nm. Os resultados desta quantificação confirmaram o que tinha sido observado visualmente, i.e., uma diminuição da eosina em solução com presença de floculante. Esta diminuição regista-se nos primeiros minutos, após este período as absorvâncias da solução de cada copo são sensivelmente constantes ao longo do tempo.

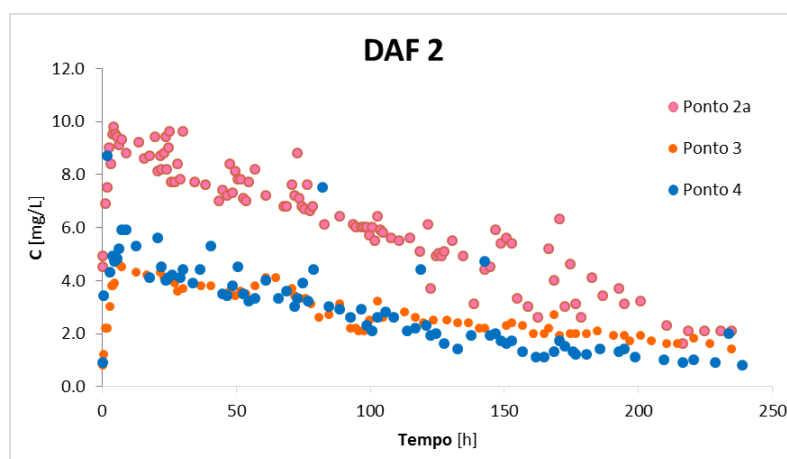
Comparativamente à referência (ensaio em branco), a diminuição de absorvância acima referida é tanto maior quanto maior a dose de flocculante, sendo cerca de 20% quando é usada a dose que habitualmente se pratica na ETARI.



(a)



(b)



(c)

Figura 18 – Concentração de traçador nas diversas correntes de entradas de: (a) tanque de contacto, (b) biorreatores e (c) DAF2.

Com a curva resposta respeitante ao Ponto 3, fez-se um teste de consistência ao ensaio estímulo resposta, e resultados são apresentados na secção seguinte.

5.3.3. Teste de consistência

A área abaixo da curva resposta do sistema multiplicada pelo caudal volúmico que atravessou o sistema deverá ser igual à massa injetada de traçador, m_0 , no estímulo tipo “pulso”. Esta relação traduz-me pela equação:

$$m_0 = Q_{\text{influyente}} \times \int C(t)dt \quad (20)$$

Como o sistema possui duas saídas: a do efluente tratado (Ponto 3) e o excesso de lamas secundárias (concentrações iguais às do Ponto 4), o teste de consistência por ser feito através de duas abordagens:

- i. Considerando apenas a curva resposta no Ponto 3 e o caudal de influente de 4,01 m³/h:
 $m_0 = 4,01 \times 390,2 \cong 1565 \text{ g}$
 Este valor, relativamente à quantidade de traçador injetado, apresenta um desvio de 19.8%.
- ii. Considerando a curva resposta do Ponto 3 (e o caudal do efluente tratado, 3,20 m³/h) e a do Ponto 4 (e o caudal de retirada de lamas em excesso, 1,06 m³/h):
 $m_0 = 3,20 \times 390,2 + 1,06 \times 349,9 \cong 1619 \text{ g}$
 Este valor apresenta um desvio de cerca de 17% relativamente à massa de traçador injetado (1950 g).

Atendendo a possibilidade de ocorrência de adsorção de traçador pela biomassa, e também a sua parcial “remoção” da solução pelo floculante no DAF 2, os valores dos desvios acima calculados, são aceitáveis, considerando-se o ensaio válido.

Deste modo, prosseguiu-se o tratamento de resultados com o cálculo das curvas densidade de tempos de residência (DTR).

5.3.4. Curvas densidade de tempos de residência (DTR)

A curva densidade de tempos de residência, em cada ponto de amostragem, calculou-se usando a equação seguinte:

$$E(t) = \frac{C(t)}{\int C(t)dt} \quad (21)$$

O tempo médio de residência:

$$t_m = \int t \times E(t) \quad (22)$$

A curva densidade de tempos de residência normalizada:

$$E(\theta) = t_m \times E(t) \quad (23)$$

Onde θ corresponde ao tempo adimensionalizado:

$$\theta = \frac{t}{t_m} \quad (24)$$

As curvas DTR têm um aspeto semelhante ao das curvas resposta, como pode ser observado na figura seguinte.

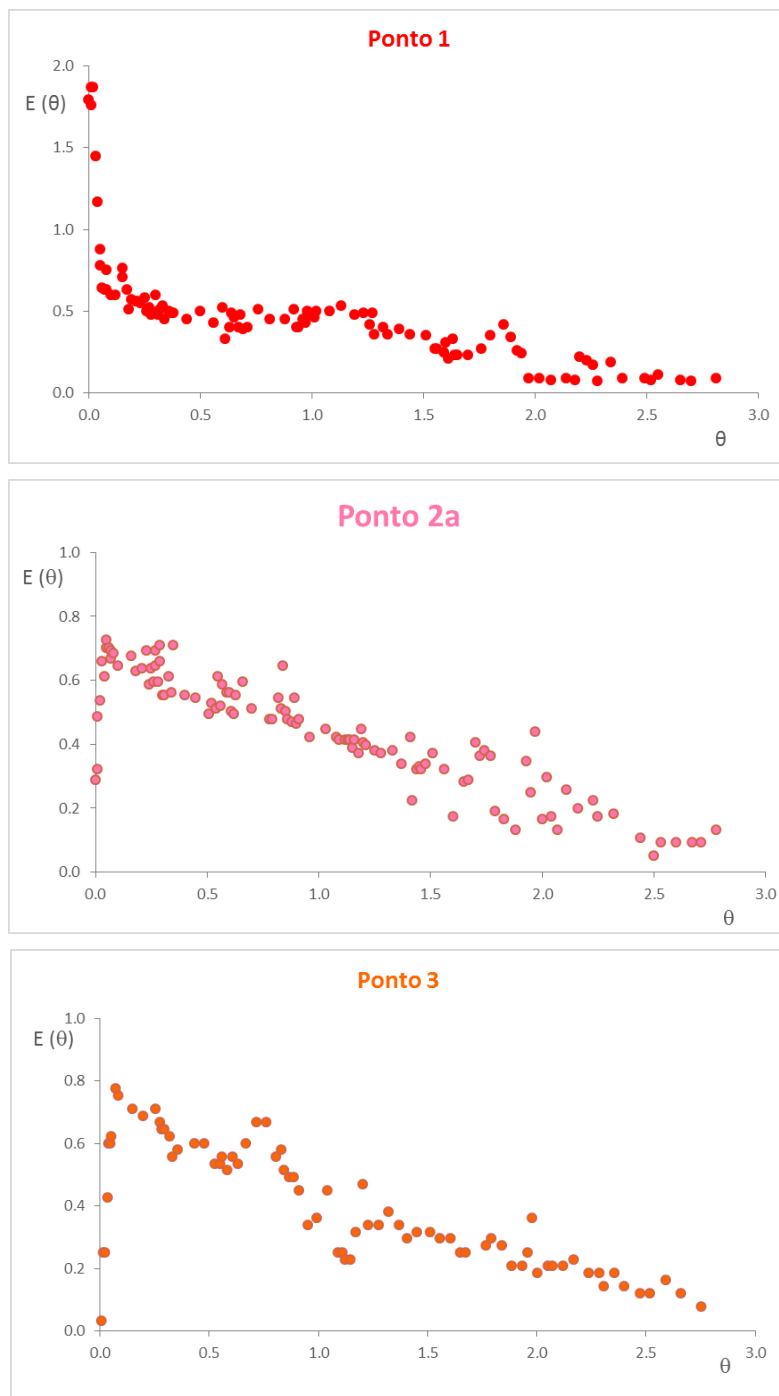


Figura 19 – Curvas densidade de tempos de residência, nos pontos de amostragem 1, 2a e 3, da unidade de tratamento biológico da ETARI.

Apesar de ter sido efetuada a modelização de todas as curvas DTR obtidas neste trabalho, no presente relatório optou-se por apresentar em detalhe a modelização das curvas resposta do sistema, i.e., a relativa ao Ponto 3.

O valor do tempo médio obtido para o sistema de tratamento biológico (ponto 3), calculado através da Equação 22, é de 85,3 h. Todavia, o tempo de residência hidráulico previsto (para um caudal de $4,01 \text{ m}^3/\text{h}$ e um volume total de $200,1 \text{ m}^3$) é de 49,9 h.

5.4. Modelização das curvas DTR

Na literatura existem várias famílias de modelos desenvolvidos para representar curvas DTR experimentais, tais como: modelo de compartimentos, modelo de dispersão, modelo de tanques em série, modelo distribuição gama, etc.

Segundo Wen e Fan (1975), a representação gráfica em escala semilogarítmica da curva DTR experimental ($\ln E(t)$ ou $\ln E(\theta)$), permite averiguar a adequabilidade do modelo de compartimentos à modelização dos resultados experimentais. Caso não se observe linearidade nessa representação gráfica, é recomendável não aplicar o modelo de compartimentos, sugerindo-se a aplicação de outros mais ou menos complexos.

Este foi o caso de todas as curvas obtidas no presente trabalho, porém optou-se por usar um modelo desta família, bastante simples: a associação de uma CSTR com um PFR (ver secção 5.4.3).

O modelo de dispersão foi testado neste trabalho, mas o número de dispersão (Du/L) obtido foi superior a 1, e segundo Levenspiel (1999), nestas condições é questionável o uso deste modelo. Assim, optou-se por abandonar a sua aplicação aos resultados experimentais deste trabalho.

O modelo anterior é muito semelhante ao do modelo de tanques em série (isométricos), pelo que foi descartada a sua aplicação aos resultados experimentais em análise. Optou-se antes, e atendendo ao tipo e número tanques da ETARI, por testar o modelo de bateria não isométrica de 2 CSTR sem recirculação (secção 5.4.1), o modelo de bateria não isométrica com recirculação (secção 5.4.2) e finalmente um modelo matemático empírico, que usa distribuição gama (secção 5.4.4).

O ajuste dos vários modelos aos pontos experimentais foi feito com a ferramenta Solver do Microsoft Excel®, onde foi minimizada a soma do quadrado das diferenças entre os pontos experimentais e o(s) modelo(s).

5.4.1. Modelo de bateria não isométrica de 2 CSTR sem recirculação

O modelo apresentado a seguir define uma bateria em que se tem a associação de 2 CSTR com diferentes volumes, sem recirculação. A escolha da aplicação deste modelo deve-se ao facto de anteriormente já se ter chegado à conclusão que os dois biorreatores se comportam como um só, assumindo assim o V_2 . O esquema deste modelo é ilustrado na Figura 20.

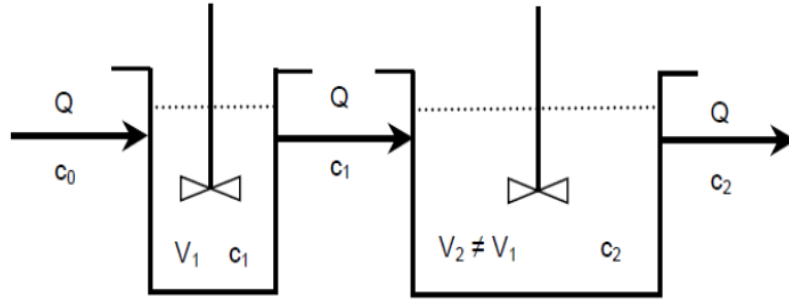


Figura 20 - Bateria não isométrica de 2 CSTR sem recirculação (Sasaki, R., 2005)

A função DTR adimensionalizada para este modelo é dada por:

$$E(\theta) = \frac{1 + \alpha''}{1 - \alpha''} \times \left\{ \exp[-(1 + \alpha'')\theta] - \exp\left[-(1 + \alpha'')\frac{\theta}{\alpha''}\right] \right\} \quad (25)$$

Onde: $\alpha'' = \frac{V_1}{V_2}$; $\theta = \frac{t}{t_m}$

Dados do sistema em estudo:

$$Q = 4,01 \text{ m}^3/\text{h}$$

$$V_1 = 5,9 + 5 = 10,9 \text{ m}^3 \text{ (volume do tanque de contacto e do DAF 2, respetivamente)}$$

$$V_2 = 189 \text{ m}^3 \text{ (volume dos dois reatores biológicos)}$$

Assim, usou-se como estimativa inicial do único parâmetro ajustável $\alpha'' = 0,0576$.

O melhor ajuste conseguido com este modelo, à curva DTR do sistema em estudo (unidade de tratamento biológico), encontra-se representada na figura seguinte, e correspondeu a $\alpha'' = 0,0580$.

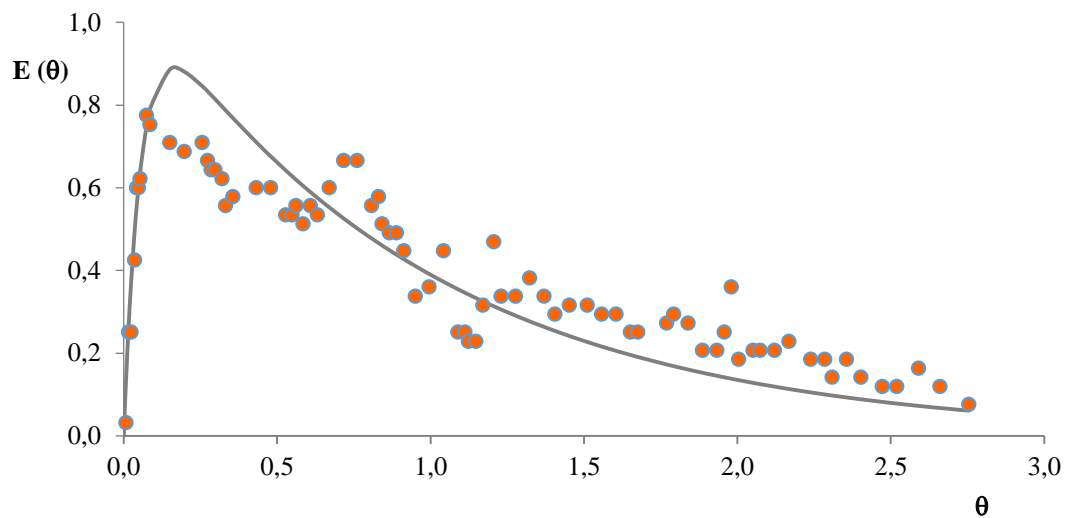


Figura 21 - Ajuste do modelo de 2 CSTR isométricos em série sem recirculação à curva DTR do sistema em estudo.

Analisando a Figura 21, considera-se que a curva do modelo representa razoavelmente bem os valores experimentais (somatório dos desvios igual a $7,95 \times 10^{-1}$). É desprezável a diferença entre a estimativa inicial de α'' e o valor para o qual convergiu.

Atendendo a que entre os elementos (reatores) que constituem o sistema em análise existem correntes de recirculação, aplicou-se um modelo semelhante ao anterior, mas incluindo recirculação entre os dois CSTR. Esta modelização encontra-se na secção seguinte.

5.4.2. Modelo de bateria não isométrica de 2 CSTR com recirculação

O modelo apresentado na Figura 22 consiste numa bateria não isométrica de 2 CSTR com recirculação.

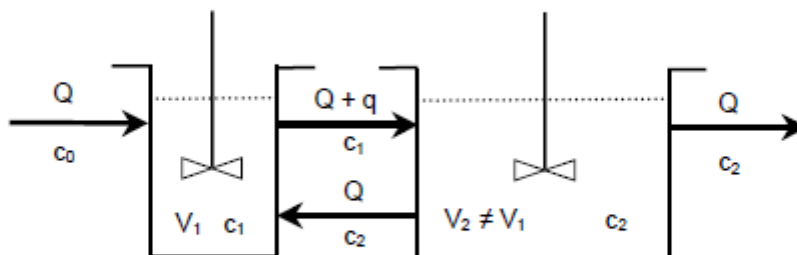


Figura 22 - Bateria não isométrica de 2 CSTR com recirculação. (Sasaki, R., 2005)

A função de distribuição de tempo de residência para este modelo é dada por:

$$E(\theta) = \frac{m}{w} \times \left\{ \exp\left[\frac{w-m}{2}\theta\right] - \exp\left[-\frac{w-m}{2}\theta\right] \right\} \quad (26)$$

Onde: $w = \sqrt{m^2 - 4m}$; $m = \frac{1+\phi}{\xi(1-\xi)}$; $\phi = \frac{q}{Q}$; $\xi = \frac{V_1}{V_1 + V_2}$

O modo como os parâmetros ϕ e ξ influenciam a geometria da curva do modelo é ilustrado na Figura 23.

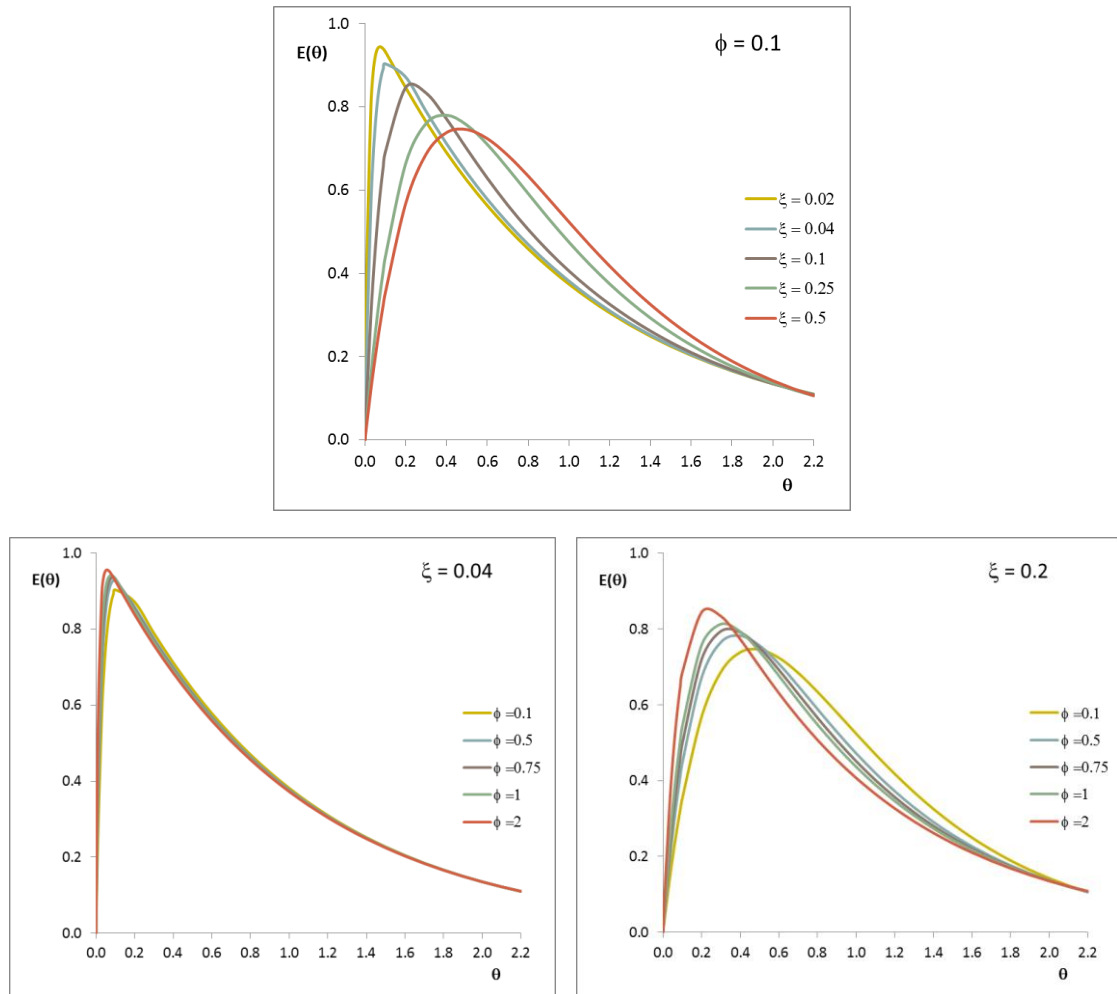


Figura 23 – Influência dos parâmetros ϕ e ξ na geometria da curva do modelo de bateria não isométrica de 2 CSTR com recirculação.

Na Figura 23 observa-se que para uma razão de recirculação de 0,1 (i.e., $\phi=0,1$) a geometria das curvas é fortemente influenciada pela razão dos volumes dos reatores, ξ . Por outro lado, quando este último parâmetro assume um valor médio de 0,2, a razão de recirculação tem alguma influência no aspecto das curvas. Todavia, quando ξ assume um valor baixo (0,04), ϕ não afeta de forma relevante a curva da DTR.

No ajuste deste modelo à DTR experimental, foram consideradas 4 opções (“séries”) resumidas na Tabela 13.

Tabela 13 - Condições do ajuste usadas no modelo de bateria não isométrica de 2 CSTR com recirculação.

	Série 1	Série 2	Série 3	Série 4
Parâmetros ajustáveis	ξ e ϕ	ϕ	ϕ	ϕ
Estimativa inicial	$\xi = 0,06$ e $\phi = 0,2$	$\phi = 0,2$	$\phi = 0,2$	$\phi = 0,2$
Parâmetros fixados	---	$\xi = 0,0545$	$\xi = 0,0295$	$\xi = 0,9750$

Os vários valores de ξ fixados correspondem a diferentes combinações dos volumes do tanque de contacto, dos biorreatores e do DAF 2.

Na Figura 23 encontram-se ilustrados dos ajustes obtidos nas condições supra mencionadas.

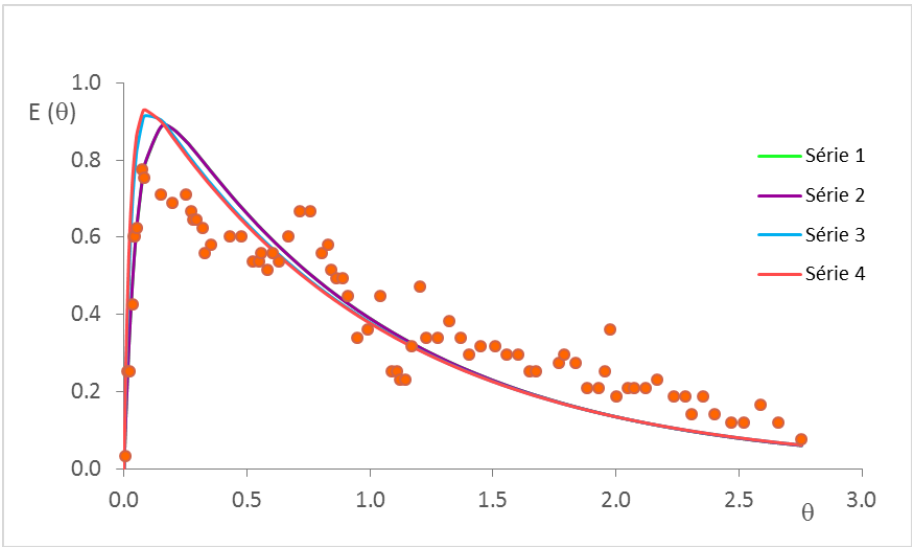


Figura 24 - Ajustes do modelo da bateria isométrica de 2 CSTR com recirculação à curva DTR do sistema em estudo.

Os parâmetros ajustáveis, em cada série, convergiram para os valores elencados na Tabela 14. O somatório dos desvios encontra-se também nessa tabela.

Tabela 14 - Valores assumidos, após ajuste, pelos vários parâmetros do modelo de bateria não isométrica de 2 CSTR com recirculação.

	Série 1	Série 2	Série 3	Série 4
$\xi =$	0,0664	0,0545	0,0295	0,9750
$\phi =$	0,20	0,00	0,00	0,00
Σ desvios =	7.95E-01	7.95E-01	1.09E+00	1.26E+00

Neste modelo, verifica-se que para as várias séries a forma da curva varia apenas na parte inicial na escala do tempo, e de forma pouco significativa. No entanto, os menores desvios entre a curva DTR experimental e a do modelo foram conseguidos nas séries 1 e 2. Para terminar a modelização usando associações de reatores ideais, testou-se o ajuste do modelo de associação de um PFR (com zonas mortas) a um CSTR, apresentado na secção seguinte.

5.4.3. Modelo de associação de um PFR (com zonas mortas) a um CSTR

Este modelo representa um CSTR em série com um PFR, onde o papel deste consiste em simular um atraso que se verificou em algumas curvas DTR obtidas. A Figura 25 esquematiza o referido modelo.

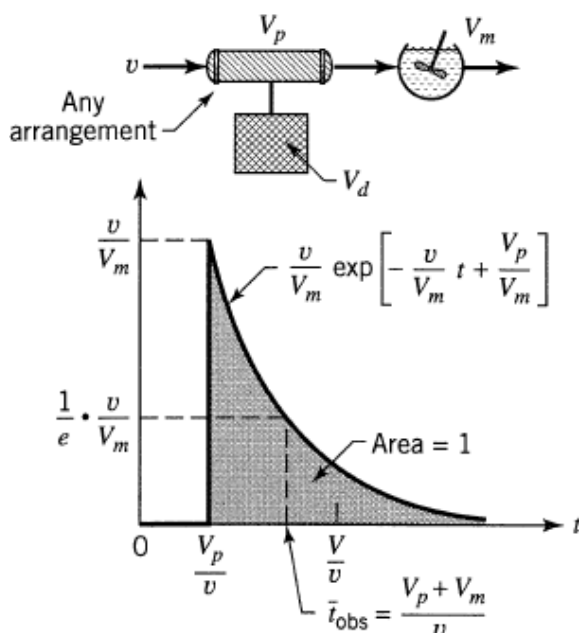


Figura 25 - Modelo de associação de um PFR com zonas mortas a um CSTR. (Levenspiel, 1999)

A função de distribuição de tempo de residência para este modelo é dada por:

$$E(\theta) = \frac{\exp\left[-\frac{\theta}{(V_m/V)} + \frac{V_p}{V_m}\right]}{V_m/V} \quad (27)$$

Considerou-se um atraso de 6,3h $\Rightarrow \theta = 0,074$. O parâmetro ajustável neste modelo foi V_m/V . A sua estimativa inicial foi de 0,98 e após ajuste este valor convergiu para 1,00. Foram testadas outras estimativas iniciais, mas o valor convergiu sempre para a unidade, indicando condições de mistura perfeita. O resultado pode ser observado graficamente na Figura 26.

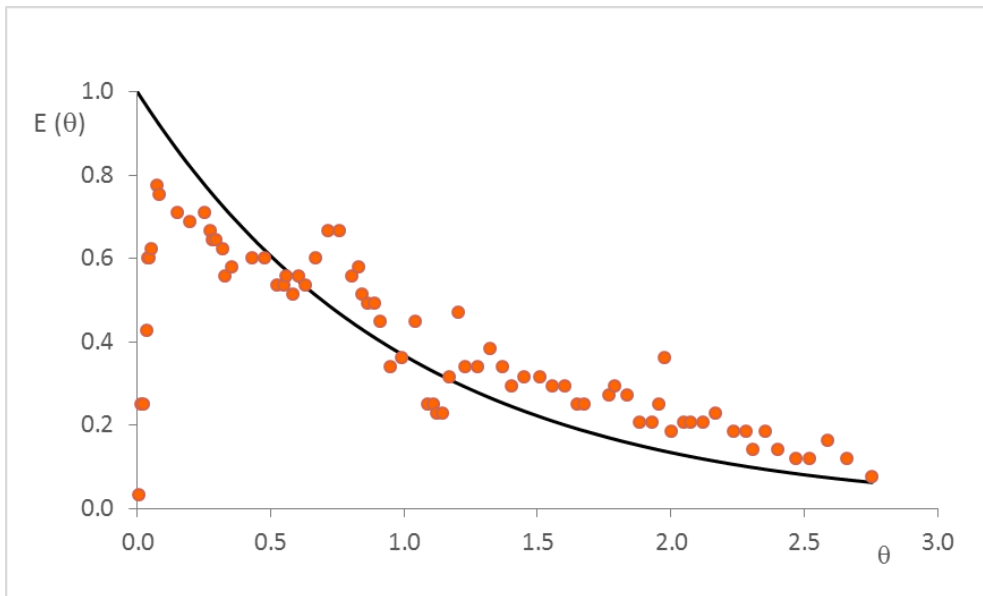


Figura 26 -Ajuste do modelo de associação de um PFR (com zonas mortas) a um CSTR com a curva DTR do sistema em estudo.

Neste modelo verifica-se que este não representa várias partes da curva experimental, o que se verifica pelo desvio médio, de 5,38E+00, superior ao dos modelos anteriores.

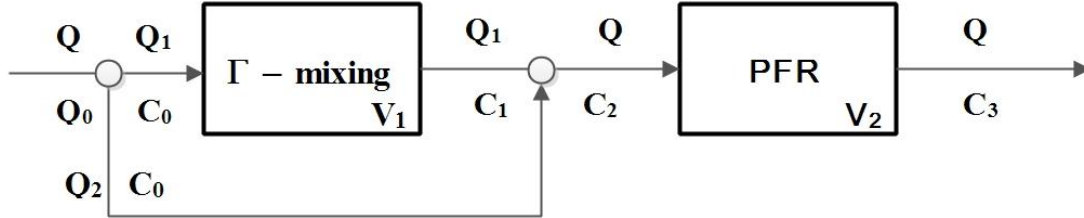
Por fim, optou-se por testar um modelo matemático empírico: o modelo de distribuição gama, explanado na secção seguinte.

5.4.4. Modelo distribuição gama

Como foi referido anteriormente, o modelo distribuição gama é meramente matemático e empírico. Esta classe de modelos contém mais do que um parâmetro. Dependendo do valor que toma cada parâmetro, o modelo pode ser semelhante aos chamados modelos físicos, como é o caso do modelo de compartimentos.

O modelo adotado para este trabalho foi o da função distribuição com curto-circuito (*Gamma Distribution Model With By-Passing* – GDMWB) que compreende uma secção de mistura gama (ou unidade) em série com uma secção de escoamento pistão (PFR), como é ilustrado na seguinte. (Wen and Fan, 1975)

Os valores utilizados para este parâmetro são pré-calculados a partir de curvas experimentais de DTR.



- Q_1 - Caudal volumétrico que passa através da secção Γ - mixing
- Q_2 - Caudal volumétrico da corrente de by-pass
- Q - Caudal volumétrico total
- V_1 - Volume da secção Γ - mixing
- V_2 - Volume da secção PFR
- V_T - Volume total do sistema
- $C_{1,2,3}$ - Concentração do traçador em função do tempo

Figura 27- Modelo de distribuições gama com curto-circuito (adaptado de Wen e Fan, 1975).

A função densidade de tempos de residência (adimensionalizada) deste sistema é (Wen e Fan, 1975):

$$E(\theta) = \frac{\beta(p\beta)^p}{(1-\gamma)^p \Gamma(p)} \times (\theta - \gamma)^{p-1} \exp\left[-\frac{p\beta}{1-\gamma}(\theta - \gamma)\right] + (1-\beta) \delta(\theta - \gamma) \quad (28)$$

Onde:

$$\beta = \frac{Q_1}{Q_T}; \quad \gamma = \frac{V_2}{V_1 + V_2} = \frac{t_d}{t_m}; \quad \theta = \frac{t}{t_m}; \quad p \geq 1 \quad \text{e} \quad \Gamma(p) = \int_0^\infty \theta^{p-1} \exp(-\theta) d\theta$$

t_d corresponde ao tempo de residência no PFR ou tempo de atraso (*delay-time*);

p representa a extensão da mistura do fluido na direção do escoamento;

Quanto maior for o p , menor a mistura axial. Assim, um aumento deste parâmetro equivale fisicamente a aumentar a segregação. Quando $p=1$ e $\gamma=0$ a equação anterior tem a mesma forma do modelo de um CSTR simples. Um aumento de γ tende a realçar o efeito do escoamento pistão (PFR). Um aumento de β tende a realçar o efeito de mistura

na zona Γ -mixing . A secção Γ -mixing é semelhante a uma associação de CSTR em série, mas, ao contrário do que acontece na associação de CSTR's, p não está limitado a ser um número inteiro. (Wen e Fan, 1975)

Resumindo, os três parâmetros p , β e γ têm um papel muito importante na “descrição” do padrão de escoamento, o qual varia entre dois extremos: o de mistura perfeita e o de escoamento pistão. (Wen e Fan, 1975)

No ajuste deste modelo à curva DTR do sistema em estudo foram considerados vários cenários (i.e. séries):

- Série 1 – ajuste dos três parâmetros p , β e γ ;
- Série 2 – fixou-se $\gamma = 0$ e ajustaram-se p e β ;
- Série 3 – fixou-se $\beta = 1$ e ajustaram-se p e γ .

A qualidade do ajuste pode ser observada na Figura 28.

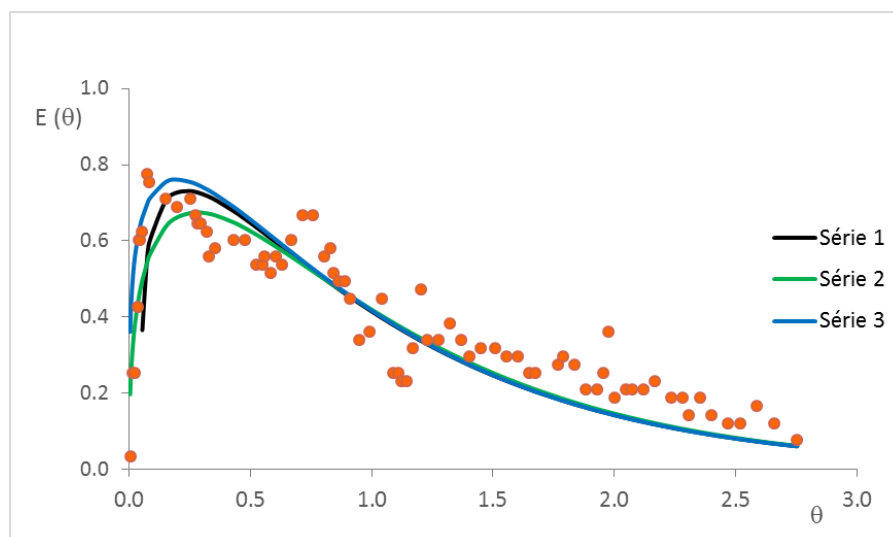


Figura 28 - Ajuste do modelo distribuição gama à curva DTR experimental do sistema em estudo.

Os valores dos parâmetros após o ajuste encontram-se compilados na Tabela 15.

Tabela 15 - Valores dos parâmetros do modelo distribuição gama resultantes do ajuste à curva DTR experimental.

	Série 1	Série 2	Série 3
p =	1,229	1,364	1,245
β =	0,953	0,957	1,000
γ =	0,005	0,000	0,000
Σ desvios =	1,63E+00	1,76E-01	1,04E+00

Pela Figura 28 verifica-se que este modelo é sem dúvida o que melhor se ajusta aos resultados experimentais, sendo a série 2 a que melhor se ajusta à curva DTR experimental. O facto de $\gamma = 0$ indica que o atraso na curva não é relevante. Por outro lado assumindo $\beta \cong 0,96$ poderá ser associado à ocorrência de um curto-circuito, mas não muito relevante. Finalmente p tomou um valor de 1,364, o que é um indicador de que o sistema tem um comportamento mais próximo de um CSTR.

5.5. Conclusão

O início do estágio deu-se com a familiarização da Estação de tratamento de águas residuais industriais implementada na Prio Biocombustíveis, S.A.. Posteriormente realizou-se um ensaio estímulo-resposta com o objetivo de identificar desvios à idealidade dos reatores biológicos, uma vez que se suspeitava de eventuais défices a nível da homogeneização destes reatores. Num estágio anterior já tinha sido identificado qual a melhor substância traçadora (foram realizados ensaios prévios à escala laboratorial por parte de outra aluna estagiária em 2013) (Gonçalves, S., 2013). A necessidade de repetir esse teste deveu-se ao facto do mesmo não ter sido finalizado e consequentemente não resultarem dados suficientes e credíveis para uma análise cuidada e correta.

Analisando as curvas resposta, aparentemente, observam-se possíveis sinais de existência de curto-circuitos.

Verificou-se ainda que o comportamento das curvas 2a e 2b são idênticos o que permite concluir que estes se poderão comportar como um só, ou seja funcionem como um “único” reator homogéneo.

Pelos resultados obtidos no ponto 6, antes do tanque de contacto, ou seja, onde não há presença de eosina vê-se que haverão alguns constituintes que ao ser analisados no espectrofotómetro registam valores insconstantes, o que indica que o influente é variável, assumiu-se um valor médio de concentração para o influente (1,05 mg/L) que posteriormente foi subtraído aos restantes valores, dos restantes pontos de amostragem. Uma vez que os padrões foram feitos com água destilada e não com o próprio influente da ETARI.

Como ilustra a Figura 29 e os valores da Tabela 16, o modelo mais adequado representar a curva DTR do sistema é o modelo de distribuição gama, uma vez em que se consegue assumir um número de reatores, não inteiro, ou seja, como é o caso, o numero ideal seria 1,2 e não 1 ou 2 CSTR, por exemplo.

Tabela 16 - Tabela-Resumo dos para os vários modelos apresentados e respetivos parâmetros.

Modelo	Parâmetros							
	Desvios	V_m/V	p	β	γ	α''	ξ	ϕ
CSTR + PFR	5.38E+00	1,0						
Distribuição gama	6.76E-01		1,36	0,96	0,00			
Bateria 2 CSTR (não isométrica) s/ recirculação	7.95E-01					0,06		
Bateria 2 CSTR (não isométrica) c/ recirculação	7.95E-01						0,07	0,20

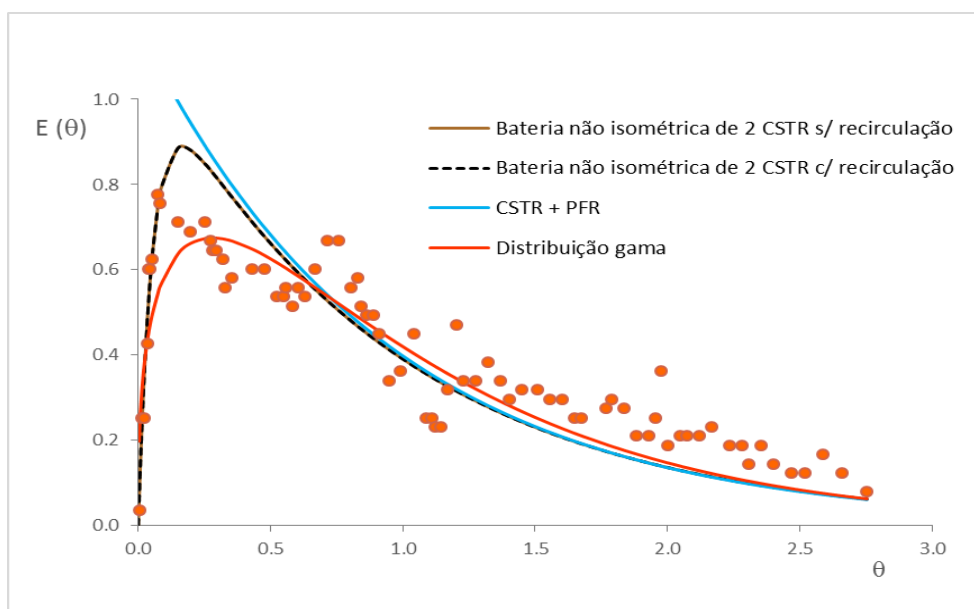


Figura 29 – Comparação dos melhores ajuste conseguidos com os vários modelos testados à curva DTR experimental da unidade de tratamento biológico.

Conclui-se que o sistema de tratamento biológico em estudo se comporta como um único reator, uma vez que o peso dos volumes do tanque de contacto e do DAF 2 são desprezíveis quando comparados com os volumes dos reatores biológicos, tendo estes o papel principal neste tratamento.

6. Considerações finais

A ETARI da Prio Biocombustíveis S.A. inicialmente foi dimensionada segundo determinados valores que mais tarde se concluíram que eram demasiado altos, ou seja sabe-se que, segundo análises de histórico, a estação de tratamento se encontra sobredimensionada para as necessidades atuais, por exemplo, o caudal médio em 2014 é de 46,35 m³/d e o dimensionado era de 90 m³/d.

Em termos de eficiências associadas à estação de tratamento, no tratamento físico-químico a eficiência de remoção de CQO é de 78% e de ST de 82%; no tratamento biológico a eficiência de remoção de CQO é de 92% e de ST 48%, nesta fase a remoção de sólidos é um pouco baixa, uma vez que, à entrada do tanque de contacto a concentração de sólidos no efluente já é pequena, porque no DAF 1 é removida a maioria destes.

A ETARI globalmente tem uma eficiência de remoção de de CQO de 98% e de ST de 91%, o que permite concluir que funciona com elevada eficácia para aquilo a que é destinada.

Comparando os valores da Tabela 8-16 do Metcalf & Eddy de 2003 e os valores calculados, obteve-se o seguinte: o tempo de retenção hidráulico foi de 4,32 dias, valor este muito superior ao apresentado na literatura para um sistema de lamas activadas, sendo o Tabelado de 3 a 5 horas.

O tempo de retenção de sólidos obtidos foi de 3,7 dias, o que confirma o valor Tabelado que indica que para o sistema em questão é de 3 a 15 dias.

Para a razão F/M obteve-se um valor de 0,31 dias⁻¹ que também se encontra dentro dos valores apresentados na literatura, sendo que para o caso de um sistemas de lamas activadas de uma indústria de produtos químicos ser de 0,24 COD / Kg SSV.d, valor relativamente próximo do obtido.

Para os balanços mássicos, foi necessário determinar a densidade das lamas de recirculação do DAF 2, sendo que o valor obtido resulta da média de vários valores recolhidos, assim, propõe-se que periodicamente (semestralmente, por exemplo) seja calculado um valor para esta densidade para assim, introduzi-lo na fórmula de que faz parte, no balanço mássico.

Foi ainda feita uma análise da razão de SSV/ST para confirmar o valor de 0,8 estipulado pela empresa desde o início de funcionamento da estação de tratamento, e que, após o estudo se confirmou ser menor, SSV/ST =0,73. Sugere-se que este estudo seja feito com uma frequência anual, de modo a verificar se há ou não alteração do valor ao longo do ano.

O estudo dos caudais Q₂ e Q_R foram importantes não só para a modelização com o para a introdução dos valores dos mesmos nos balanços mássicos. Permitindo conhecer estes caudais que até agora não eram conhecidos, uma vez que não há caudalímetros instalados

nas tubagens por onde circulam estes caudais. Obtendo um $Q_2 = 0,5 \text{ m}^3/\text{h}$ e $Q_R = 10,8 \text{ m}^3/\text{h}$, valores médios.

Ao analisar o azoto, pela determinação da amónia, é permitido concluir que este é por norma limitante, e que é necessário adicionar ureia ao sistema, sendo o cálculo da quantidade desta feito através de valores obtidos em laboratório da amónia presente no reator biológico 1 e do CQO à saída do DAF 1.

Para fazer a descarga no coletor da SIMRia são necessários cumprir determinados valores, que a CMI obriga, e segundo a análise de histórico do ano 2014, todos os valores indicados são cumpridos, concluindo que a estação de tratamento é eficiente.

Também pela análise de histórico foi permitido confirmar que o influente da ETARI é diferente estando a produção de biodiesel a decorrer ou estando parado. Pois em tempos de paragem o influente tem cargas mais elevadas devido a limpezas e/ou manutenção de equipamentos.

Do ensaio traçador as conclusões a retirar são várias, em que algumas vêm apenas confirmar situações já determinadas anteriormente (o fato de haver maior eficiência no reator biológico 1 do que no 2, por exemplo), mas também trazer algumas informações e dados novos que permitirão retirar novas conclusões e/ou fazer novos estudos posteriores a este (trocar o circuito de entrada do tanque de contacto que está ligado ao reator biológico 2 para o 1 sendo este o primeiro biorreator a receber o efluente, por exemplo). O uso da eosina Y como traçador foi uma escolha aceitável uma vez que este permitiu que o ensaio decorresse em conformidade e se obtivessem valores fiáveis (validados por testes de consistência) para posteriormente serem estudados, além de que não interfere com os microrganismos (manteve-se a mesma microbiologia no início e fim do ensaio). Confirmaram-se os desvios à idealidade, por parte dos órgãos da ETARI, já conhecidos por estudos feitos anteriormente.

Foi possível concluir, com as curvas-resposta correspondentes, que os reatores biológicos se comportam como um só, ou seja, funcionam como um reator homogéneo.

Decorrentes do ensaio traçador foram estudados modelos de forma a encontrar o modelo ideal, o modelo de distribuição gama. E a conclusão final foi que o sistema em estudo se comporta como um único CSTR (uma vez que o peso dos volumes do tanque de contacto e do DAF 2 são desprezíveis quando comparados com os volumes dos reatores biológicos, tendo estes o papel principal no sistema) podendo haver curtos de circuito no tanque de contacto e possíveis deficiências de alimentação de oxigénio nos reatores biológicos. O tempo médio obtido é $85,3 \text{ h}$ e o τ é de $49,9 \text{ h}$, assim sendo como o τ do sistema é inferior ao $t_{\text{médio}}$ não é possível calcular o volume útil.

O facto de se obter estes resultados poderá dever-se a medições mal executadas do caudal, o volume efetivo dos reatores poderá ser superior ao calculado, possíveis existências de curto-circuito, e, possíveis elementos no interior do sistema que adsorvem o traçador ou o degradam. As medições de caudal estarem erradas (sendo possivelmente inferiores) no não parece acontecer, visto que os caudalímetros não apresentam problemas, logo esta hipótese ser reduzida; por outro lado, o volume efetivo dos reatores poderá ser superior

ao calculado, o que também não será de considerar, uma vez que estes volumes foram calculados à data do ensaio com a ajuda de um colaborador da empresa responsável pela ETARI; possíveis existências de curto-circuito que parecem notar-se na curva-resposta experimental, apesar da eficiência do tratamento biológico até ser elevada; e, como já tinha sido referenciado pela colega que realizou o mesmo trabalho em 2012/2013, poderão haver elementos no interior do sistema que adsorvem o traçador ou o degradam. O facto de se terem feito mais recolha em vários pontos de amostragem permitiu concluir que existia traçador na corrente de recirculação de lamas do DAF 2 para o tanque de contato e também estava presente na corrente de recirculação de efluente do reator biológico 1 para o tanque de contato.

Este trabalho permitiu deduzir o comportamento hidráulico dos reatores que fazem parte do tratamento biológico da ETARI. Para um conhecimento mais detalhado de cada um deles, sugere-se a aplicação dos modelos às curvas-resposta individualizadas, ou seja, a cada reator.

O facto dos CQO do reator biológico 2 serem superiores ao do biológico 1, não se pode concluir que o sistema de fornecimento de O_2 é menos eficiente no biorreator 2, uma vez que o facto de isso acontecer possa estar relacionado, por exemplo, com o influente chegar primeiro ao reator biológico 2 e aí o valor de CQO ser mais elevado que no reator biológico 1, uma vez que quando chega o influente ao biorreator 1 já foi degradada matéria orgânica no reator biológico anterior.

Persiste a dúvida em relação à eficiência do tipo de arejamento do reator biológico 2, já que o caudal de ar teórico seria supostamente suficiente, só que na prática poderá não o ser por diversos fatores. Esta questão carece de uma avaliação rigorosa, para que se possa eliminar este problema.

A alteração dos sistemas de arejamento ao tratamento biológico poderá ser posta em causa, caso se justifique, após um estudo de custo-benefício.

Uma sugestão futura caso se volte a aplicar um ensaio traçador no sistema biológico da ETARI, passa por fazer os padrões, a usar na leitura das amostras por espectrofotometria, com influente da estação de tratamento ao invés de usar água destilada. Estudar a homogeneidade dos reatores testando o seu comportamento para números ou frequência de funcionamento dos vários equipamentos de agitação e correntes de recirculação, para caso se verifique que se conseguir igual performance de homogeneização, a empresa possa favorecer de uma redução de custos de manutenção e de operação. Os resultados obtidos permitiram também conhecer com algum pormenor o comportamento hidrodinâmico da ETARI, estando agora a empresa na posse de dados que permitem desenvolver ações com objetivo de otimizar a tecnologia instalada, sugerindo novos parâmetros de trabalho e possíveis alterações no funcionamento de alguns equipamentos. Possibilitam igualmente antecipar problemas e planejar operações de forma eficiente com vista à melhoria do desempenho da ETARI, a nível da qualidade do efluente nas diversas etapas, reduzindo custos de operação e manutenção, como objetivo principal. Começando por exemplo por alterar os sistemas de arejamento, fazer estudos mais aprofundados à ETARI com maior frequência, usar dados históricos (como os indicados neste relatório)

sobretudo no programa Accept de maneira a interpretar melhor e retirar conclusões com mais precisão e em pouco tempo, e perceber momentaneamente, observando os resultados dos ensaios obtidos diariamente, e o que fazer e que medidas tomar.

Bibliografia

American Public Health Association (APHA), (2012) Standard Methods for the Examination of Water & Wastewater, American Water Works Association (AWWA) & Water Environment Federation (WEF), 22nd ed

Azenha, C. S. R. (2012). Study and optimization of the operation of an industrial WWTP. Universidade de Aveiro, Aveiro.

Capela, I., Bilé, M. J., Silva, F., Nadais, H., Prates, A. & Arroja, L. (2009). Hydrodynamic behaviour of a full-scale anaerobic contact reactor using residence time distribution technique. J. Chem. Technol. Biotechnology, 84, 716-724.

Carvalho, K. Q. d., Salgado, M. T., Passig, F. H., & Pires, E. C. (2008). Avaliação hidrodinâmica de reator UASB submetido à variação cíclica de vazão. Engenharia Sanitária e Ambiental, 13(2), 226-235.

Cheremisinoff, N. P. (1996). Biotechnology for waste and wastewater treatment (Vol. 1). New Jersey: Noyes Publications.

Croft, I. (2012). Inês Nogueira da Silva Croft de Moura.

Dantas, M. A. R. (1998). Aplicação de Traçadores para Avaliação de Características Hidrodinâmicas em Reatores Biológicos. Relatório do PROSAB/RN, 21.

de Castro, F. M. S. (2010). Estudo do comportamento hidrodinâmico de uma nova proposta de configuração interna para reator UASB. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul.

Decreto-Lei n.º 236/98 (1998) Decreto-Lei n.º 236/98 de 1 de agosto.

De Nardi, I. R., Zaiat, M., & Foresti, E. (1999). Influence of the tracer characteristics on hydrodynamic models of packed-bed bioreactors. Bioprocess Engineering, 21, 469-476.

Diaz, E., Mohedano, A. F., Calvo, L., Gilarranz, M. A., Casas, J. A., & Rodriguez, J. (2007). Hydrogenation of phenol in aqueous phase with palladium on activated carbon catalysts. Chemical Engineering Journal, 131, 65-71.

Eckenfelder, W. W., & Grau, P. (1992). Activated sludge process design and control: theory and practice (Vol. 1). Lancaster: Technomic Publishing Company, Inc.

Em, L., & Civil, E. (2001). Saneamento ambiental e noções sobre qualidade da água.

- Fogler, H. S. (1999). Elements of chemical reaction engineering (Vol. 817): Prentice-Hall International London.
- Fonseca, M. M., & Teixeira, J. A. (2007). Reactores Biológicos - Fundamentos e Aplicações.
- Gonçalves, S. (2013). Análise e otimização do desempenho da ETARI da Prio Biocombustíveis. Universidade de Aveiro, Aveiro.
- Gray, N. F. (2004). Biology of Wastewater Treatment (2 ed. Vol. 4). University of Dublin: Imperial College Press.
- Günder, B. (2001). The membrane-coupled activated sludge process in municipal wastewater treatment (Vol. 1). Lancaster: Technomic Publishing Company, Inc.
- Horan, N. J., Parr, J., & Naylor, P. J. (2008). Evaluation of tracers for the determination of the mixing characteristics of activated sludge reactors
EVALUATION OF TRACERS FOR THE DETERMINATION OF THE MIXING CHARACTERISTICS OF ACTIVATED SLUDGE, (January 2013), 37–41
- Jern, N.W. (2006) Industrial wastewater treatment, 1 ed., London: Imperial College Press.
- Levenspiel, O. (1999). Chemical reaction engineering: John Wiley & Sons.
- Lima, C. A. A. (2001). Tratamento de esgoto sanitário em reator horizontal de leito fixo (RAHLF) - Escala Piloto. Doutor, Universidade de São Paulo, São Carlos.
- Lin, S.D. and Lee, C.C. (2007) Water and wastewater calculations manual, 2 ed., New York: McGraw-Hill.
- Lúcia, Láuris; Luís, Cláudio; Danilo, José. (2009) TRAÇADORES: O USO DE AGENTES QUÍMICOS PARA ESTUDOS HIDROLÓGICOS, AMBIENTAIS, PETROQUÍMICOS E BIOLÓGICOS, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte – Brasil.
- Martifer, & Prio. (2008a). Neutralização/Desgomagem Manual de Operações.
- Martifer, & Prio. (2008b). Transesterificação Manual de Operações.
- Meneses, C. G. R., Saraiva, L. B., Melo, H. N. d. S., Melo, J. L. d. S., & Silva, F. R.

- G. e. (2005). Aplicação de corante artificial como traçador para determinação do modelo hidrodinâmico. Paper presented at the 23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental.
- Metcalf, L., & Eddy, H. P. (2003). Wastewater Engineering - Treatment Disposal and Reuse (4th editon ed.). New York: McGraw-Hill.
- Redox. (2010). Manual FBR Martifer.
- Redox, & Martifer. (2009). Memória descritiva: Sistema de Tratamento de Águas Residuais de Prio Biocombustíveis.
- Sassaki, R.A. (2005). Distribuição de tempos de residência em sistemas alimentados com vazão variável. Universidade Federal de Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
- Soares, J. H. P. (1985). Uso de traçadores na modelagem de unidades de aeração e decantação em tratamento de esgotos. Universidade Federal de Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
- Sperling, Marcos von. (2007). Biological Wastewater Treatment, Volume 5, Activated Sludge and Aerobic Biofilm Reactors. New Delhi: IWA Publishing, 2007, Straub.
- Tchobanoglous, G.; Burton, F.L.; Stensel, H.D.; Metcalf and Eddy (2003) Wastewater engineering: treatment and reuse, 1 ed., Boston: McGraw-Hill.
- Toscani, D. C. (2010). Avaliação e aplicação de simulações matemáticas para definição de regime hidráulico e constantes cinéticas de remoção de matéria orgânica em reatores de tratamento de esgoto sanitário. Master, Universidade Federal do Paraná, Curitiba.
- WEF, ASCE, & EWRI. (2005). Biological nutrient removal (BNR) operation in wastewater treatment plants Manuals and Reports on Engineering Practice (Vol. 109). New York: WEF, ASCE, EWRI, WEF Press.
- Wen, C. Y., & Fan, L.T. (1975). Models for flow systems and chemical reactors. Marcel Dekker, New York.

Anexo A: Análise de Histórico da ETARI no 2014

A.1. Caracterização do influente

As medições diárias do caudal, CQO e pH do influente da ETARI encontram-se representadas na Figura A1, Figura A2 e Figura A3, respetivamente.

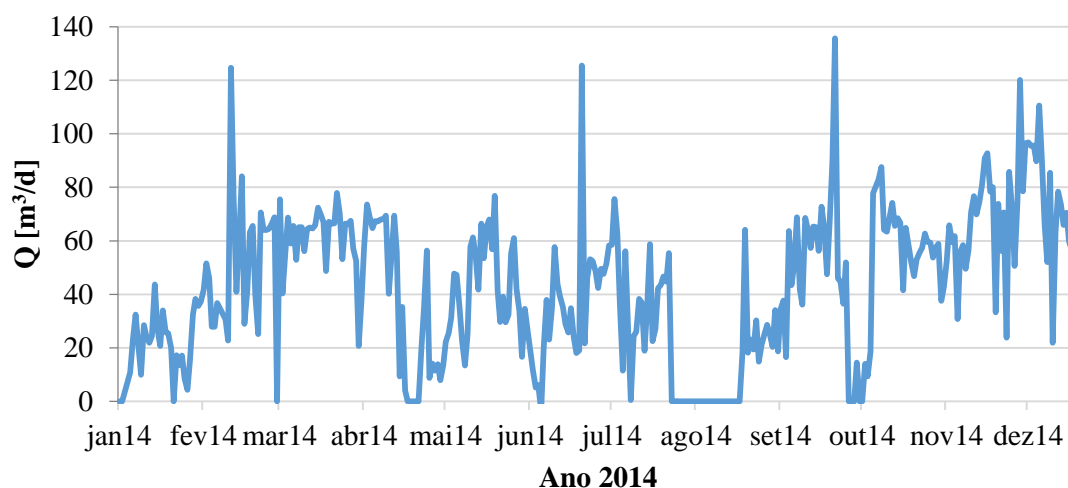


Figura A1 - Caudal do influente da ETARI ao longo do ano de 2014.

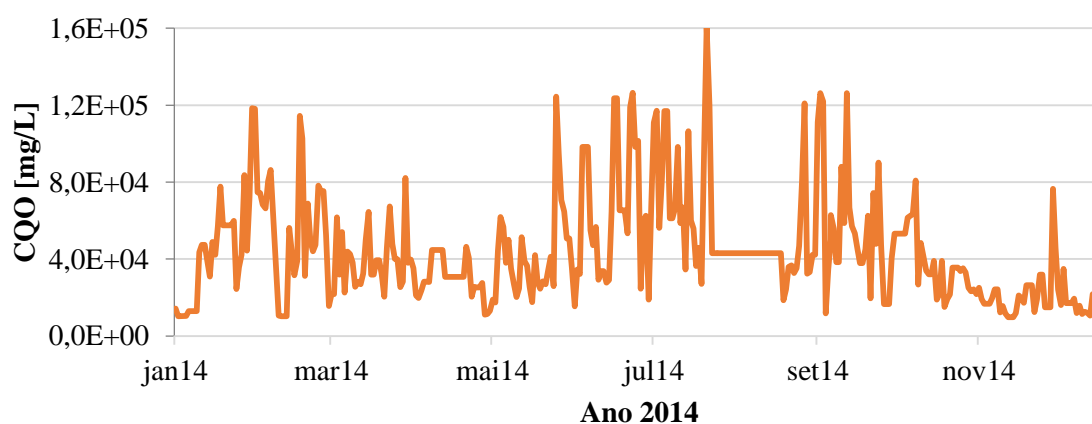


Figura A2 - CQO do influente da ETARI ao longo do ano de 2014.

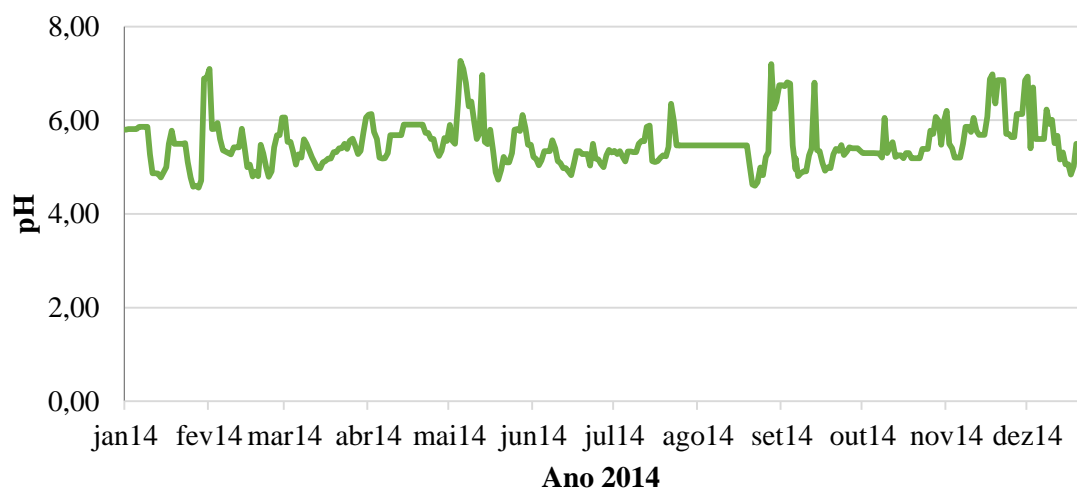


Figura A3 - pH do influente da ETARI ao longo do ano de 2014.

Os valores médios mensais e anual da CQO, pH e caudal, do influente, constam na Tabela seguinte.

Tabela A1 - Características do influente da ETARI da Prio Biocombustíveis, S.A. no ano 2014.

Mês (ano 2014)	CQO [mg/L] c/ paragens	CQO [mg/L] s/ paragens	pH	Caudal [m ³ /d]
janeiro	45147	45147	5,32	22,20
fevereiro	77001	88081	5,47	52,75
março	38917	38917	5,38	59,80
abril	31796	31191	5,68	35,96
maio	40169	40169	5,78	41,94
junho	64304	64304	5,20	34,89
julho	69098	69098	5,43	39,38
agosto	44151	45610	5,42	24,49
setembro	56030	56030	5,52	48,68
outubro	39369	39369	5,40	52,13
novembro	18887	18887	5,95	66,22
dezembro	24141	23763	5,68	77,80
Média	45751 ± 18664,0	46714 ± 19798,0	5,52 ± 0,21	46,35 ± 16,55

A.2. Tratamento físico-químico

A Tabela que segue apresenta os valores de CQO e ST do tratamento físico-químico, e respectivas percentagens de remoção. Os pontos de amostragem correspondentes encontram-se na figura 6 da subsecção 3.2.6.

Tabela A2 - Valores médios de CQO e ST nos pontos de amostragem, e eficiências de remoção das diferentes etapas de tratamento.

Mês (ano 2014)	CQO _{DE} [mg/L]	CQO _{DS} [mg/L]	¹ ST _{DE} [g/L]	ST _{DS} [g/L]	% Remoção de CQO	% Remoção de ST
janeiro	45147	8068	21,34	4,49	82%	79%
fevereiro	77001	8819	21,34	3,03	89%	86%
março	38917	8623	21,34	3,37	78%	84%
abril	31796	9825	21,34	5,19	69%	76%
maio	40169	10630	21,34	4,09	74%	81%
junho	64304	10830	21,34	4,37	83%	80%
julho	69098	11045	21,34	3,94	84%	82%
agosto	44151	11737	21,34	4,44	73%	79%
setembro	56030	9379	21,34	3,12	83%	85%
outubro	39369	9728	21,34	4,48	75%	79%
novembro	18887	6450	21,34	2,46	66%	88%
dezembro	24141	6277	21,34	2,52	74%	88%
Média	45751 ± 17778,0	9284 ± 1733,0	21,34 ± 0	3,79 ± 0,99	78% ± 7%	82% ± 4%

¹ Este valor foi assumido para todos os meses, uma vez ser um valor médio representativo dos sólidos à entrada. Esta concentração foi obtida de um estudo feito em 2012 no âmbito do estágio curricular. Este parâmetro deixou de ser monitorizado desde esse ano.

Tabela A3 – Densidade das lamas a purgar do DAF 1, funcionando de vários modos (alimentação aos reatores biológicos, modo direto, entre outros) a ETARI e diversas formulações no processo produtivo.

Data	Réplica	m [g]	V [mL] \pm 0,5 mL	ρ [kg/m ³]	Média [kg/m ³]	Coef. Var.
09-03-2015	1	102,85	110	935	910	2,5%
	2	99,27	110	902		
	3	98,02	110	891		
10-03-2015	1	72,39	100	724	729	2,6%
	2	74,96	100	750		
	3	71,33	100	713		
16-03-2015	1	90,68	100	907	905	0,3%
	2	90,19	100	902		
	3	90,51	100	905		
18-03-2015	1	90,50	100	905	915	1,5%
	2	90,99	100	910		
	3	93,01	100	930		
20-03-2015	1	88,61	90	985	980	1,5%
	2	87,28	88	992		
	3	89,59	93	963		
23-03-2015	1	30,90	50	618	599	11,7%
	2	26,05	50	521		
	3	52,53	80	657		
24-03-2015	1	36,96	52	711	707	0,4%
	2	33,89	48	706		
	3	38,08	54	705		
25-03-2015	1	93,15	100	932	934	0,7%
	2	92,88	100	929		
	3	94,21	100	942		
26-03-2015	1	92,40	100	924	965	5,2%
	2	78,58	77	1021		
	3	94,99	100	950		
31-03-2015	1	56,67	58	977	971	2,3%
	2	60,56	64	946		
	3	98,97	100	990		
07-04-2015	1	73,13	100	731	749	2,8%
	2	74,39	100	744		
	3	77,24	100	772		
07-04-2015	1	95,34	100	953	946	1,3%
	2	102,43	110	931		
	3	104,76	110	952		
08-04-2015	1	76,04	100	760	766	1,0%
	2	76,31	100	763		
	3	77,51	100	775		
Média global					852 \pm 124,9	15%

A.3. Tratamento Biológico

A Tabela que segue apresenta os valores de CQO do tratamento biológico, e respetiva percentagem de remoção. Os pontos de amostragem correspondentes encontram-se na figura 6 da subsecção 3.2.6..

Tabela A4 - Valores médios de CQO do tratamento biológico e eficiências de remoção.

Mês (ano 2014)	CQO _{DS} [mg/L]	CQO _{SRia} [mg/L]	% Remoção de CQO
janeiro	8068	1481	81,6%
fevereiro	8819	342	96,1%
março	8623	194	97,8%
abril	9825	1494	84,8%
maio	10630	798	92,5%
junho	10830	882	91,9%
julho	11045	1028	90,7%
agosto	11737	966	91,8%
setembro	9379	424	95,5%
outubro	9728	858	91,2%
novembro	6450	256	96,0%
dezembro	6277	266	95,8%
Média	9284 ± 1772,7	749 ± 458,6	92% ± 4,8%

A Tabela que segue apresenta os valores de ST do tratamento biológico, e respetiva percentagem de remoção. Os pontos de amostragem correspondentes encontram-se na figura 6 da subsecção 3.2.6..

Tabela A5 - Valores médios de ST do tratamento biológico e eficiências de remoção.

Mês (ano 2014)	ST_{DS} [g/L]	ST_{B1} [g/L]	ST_{B2} [g/L]	ST_{SRia} [g/L]	% Remoção de ST
janeiro	4,49	9,65	9,44	2,80	37,8%
fevereiro	3,03	9,19	9,23	1,80	40,5%
março	3,45	10,04	10,03	1,87	45,7%
abril	5,31	11,08	10,86	3,04	42,7%
maio	3,88	10,06	9,93	2,39	38,3%
junho	4,51	9,95	10,05	2,50	44,6%
julho	3,64	9,81	9,85	1,57	57,0%
agosto	4,38	7,34	7,48	1,40	68,1%
setembro	3,15	8,39	8,40	1,58	49,9%
outubro	4,81	8,38	9,18	2,13	55,7%
novembro	2,41	9,01	8,94	1,34	44,2%
dezembro	2,58	9,12	9,49	1,35	47,0%
Média	3,80 ± 0,91	9,33 ± 0,99	9,41 ± 0,87	1,98 ± 0,59	48% ± 8,8%

A Tabela que segue apresenta os valores de TRS do tratamento biológico.

Tabela A6 - Valores médios mensais do TRS do tratamento biológico na ETARI.

2014	TRS [d]
janeiro	3,46
fevereiro	3,73
março	3,98
abril	3,94
maio	3,86
junho	3,86
julho	4,04
agosto	3,02
setembro	3,34
outubro	3,49
novembro	3,83
dezembro	3,62
Média	3,7 ± 0,30

A Tabela que segue apresenta os valores de razão F/M do tratamento biológico.

Tabela A7 - Valores médios mensais, ano 2014, para o cálculo da razão F/M.

2014	CQO _{DS} [mg/L]	SSV reatores [mg/L]	Carga Orgânica [kg/d]	Massa bacteriana [kg]	Razão F/M [d ⁻¹]
janeiro	8068	7,46	378,32	1455,38	0,28
fevereiro	8819	7,37	413,51	1437,38	0,29
março	8623	7,99	404,31	1558,23	0,26
abril	9825	8,76	460,71	1709,15	0,27
maio	10630	8,08	498,45	1576,79	0,32
junho	10830	8,04	507,83	1568,29	0,33
julho	11045	7,78	517,90	1517,56	0,35
agosto	11737	5,73	550,34	1118,60	0,52
setembro	9379	6,48	439,77	1264,14	0,36
outubro	9728	7,00	456,13	1366,66	0,34
novembro	6450	7,28	302,45	1420,07	0,21
dezembro	6277	7,44	294,31	1451,43	0,21
Média	9284 ±	7,5 ±	435,3 ±	1453,6 ±	0,31 ±
	1733,7	0,80	81,25	155,43	0,088

Tabela A8 - Valores médios mensais, ano 2014, de amónia, azoto a adicionar e ureia no tratamento biológico.

2014	NH ₄ ⁺ _{B1} [mg/L]	Azoto Necessário [kg/d]	Ureia [kg]
janeiro	0,15	9,3	111,2
fevereiro	0,14	10,2	121,6
março	0,087	10,0	118,9
abril	0,075	11,4	135,5
maio	0,086	12,	146,6
junho	0,085	12,5	149,4
julho	0,127	12,8	152,3
agosto	0,10	13,6	161,9
setembro	0,12	10,9	129,3
outubro	0,19	11,3	134,1
novembro	0,31	7,5	88,8
dezembro	0,39	7,3	86,4
Média	0,16 ± 0,098	10,8 ± 1,98	128,0 ± 23,95

A.4. Tratamento Global

Na Tabela seguinte são apresentados os valores de % de remoção de CQO e ST do tratamento geral da ETARI, com valores à entrada e saída, ou seja, a percentagem de remoção global da estação de tratamento.

Tabela A9 - Valores médios mensais, ano 2014, relativos ao tratamento global da ETARI.

2014	CQO _{DE} [mg/L]	CQO _{DS} [mg/L]	¹ ST _{DE} [g/L]	ST _{DS} [g/L]	% Remoção de CQO	% Remoção de ST
Jan	43355	1481	21,34	2,80	96,6%	86,9%
fev	77001	342	21,34	1,80	99,6%	91,6%
mar	38917	194	21,34	1,93	99,5%	90,9%
abril	31796	1494	21,34	3,19	95,3%	85,1%
maio	40169	798	21,34	2,43	98,0%	88,6%
jun	64304	88	21,34	2,40	98,6%	88,8%
jul	69098	1028	21,34	1,52	98,5%	92,9%
ago	44151	966	21,34	1,38	97,8%	93,5%
set	55082	424	21,34	1,61	99,2%	92,5%
out	39370	858	21,34	2,00	97,8%	90,6%
nov	18887	256	21,34	1,39	98,7%	93,5%
dez	24141	266	21,34	2,29	98,9%	89,3%
Média	45523 ± 17742,1	749 ± 493,7	21,34 ± 0,000	2,06 ± 0,574	98% ± 1,2%	90% ± 2,7%

A.5. Resumo dos parâmetros analisados

Na Tabela que se segue são apresentados dados apresentados neste capítulo de forma resumida e simplificada dos vários parâmetros analisados, relativos ao ano de 2014.

Tabela A10 – Tabela resumo dos parâmetros analisados no capítulo 4.

Mês	τ [d]	F/M [d ⁻¹]	C.volúmica [kg CBO ₅ /(m ³ .d)]	SST [mg/L]	P _x [kg SSV/d]	P _{x,ss} [kg SST/d]	Lamas a purgar [kg SST/d]	Necessidade de O ₂ [kg/d]
jan	8,8	0,1	0,5	6946	18	18	14	83
fev	3,7	0,2	1,2	6860	49	50	44	259
mar	3,3	0,2	1,3	7437	65	66	59	278
abr	5,4	0,1	0,9	8157	33	33	26	174
mai	4,7	0,2	1,1	7525	55	56	50	225
jun	5,6	0,1	1	7485	50	51	46	184
jul	5,0	0,2	1,1	7243	41	42	38	232
ago	8,0	0,1	0,7	5339	5	5	2	187
set	4,0	0,2	1,2	6053	33	34	29	275
out	3,7	0,2	1,3	6518	48	49	43	270
nov	2,9	0,2	1,1	6777	21	22	16	271
dez	2,5	0,2	1,3	6927	58	60	49	261
Média	4,8	0,2	1,1	6939	40	41	34	225
Desv.Pad.	1,94	0,05	0,25	739,8	18,2	18,6	17,2	58,7
Coef.Var.	40%	25%	23%	11%	46%	45%	51%	26%

Anexo B: Análise microbiológica dos reatores biológicos

Tabela B1 - Análise microbiológica do sistema biológico da ETARI antes e após o ensaio traçador.

Data	Amostra	Ponto de Amostragem	Microbiologia
28 de Nov. 2014	1	Bio I	filamentosas +++(+) / zooglea ++(+) / bactérias ++++ / não foram observados protozoários - (Indica presença de espuma)
	2	Bio II	Filamentosas +++(+) / zooglea ++(+) / bactérias ++++ / 1 ameba / não foram observados protozoários
17 de Dez. 2014	1	Bio I	filamentosas +++ / protozoários (ex. aspidisca) ++ / ciliados fósseis + / bactérias +++
	2	Bio II	filamentosas +++(+) / protozoários (ex. arcella e v.convallaria) ++ / bactérias +++

Anexo C: Cálculo de caudais

C.1. Caudais de recirculação

Cálculo do Q_2 (recirculação do reator biológico 1 para o tanque de contato):

Funcionamento da bomba

- 5 min aberta a válvula
- 25 minutos fechada a válvula

$$Q = 3 \text{ m}^3/\text{h}$$

Assim conclui-se que o caudal médio de funcionamento da bomba é de $0,5 \text{ m}^3/\text{h}$.

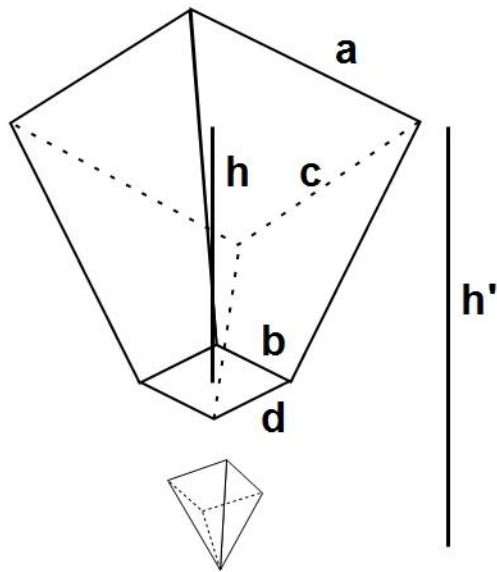
Cálculo do Q_R (recirculação do DAF 2 para o tanque de contato):

Para o cálculo deste caudal foram feitas medições do “cone” de lamas do DAF 2 e medido o tempo de funcionamento da bomba, são apresentados se seguida os ensaios realizados para obter um Q_R médio.

1º ENSAIO

O cone vazou em:

$$t = 1\text{min } 31\text{s} = 1,51667 \text{ min}$$



$$\begin{aligned}
 a &= 1.50\text{m} \\
 b &= 0.15\text{m} \\
 c &= 0.42\text{m} \\
 d &= 0.13\text{m} \\
 h &= 0.38\text{m} \\
 h' &= 0.45\text{m} \\
 h'' &= h' - h = 0.07\text{m}
 \end{aligned}$$

$$V_{\text{lamas}} = V - V_p = 0.2835 - 0.001365 = 0.282 \text{ m}^3$$

$$V = Abxh' = axcxh' = 1.50 \times 0.42 \times 0.45 = 0.2835 \text{ m}^3$$

$$V_p = Abxh'' = bxdxh'' = 0.15 \times 0.13 \times 0.07 = 0.001365 \text{ m}^3$$

$$Q = \frac{V_{\text{lamas}}}{t} = \frac{0,282}{1,517} = 0,186 \frac{\text{m}^3}{\text{min}} \times \frac{60\text{min}}{1h} = 11,2 \frac{\text{m}^3}{h}$$

2º ENSAIO

Vazou o cone em:

$$t = 1\text{min } 29\text{s} = 1.48333 \text{ min}$$

$$Q = \frac{V_{\text{lamas}}}{t} = \frac{0,282}{1,483} = 0,190 \frac{\text{m}^3}{\text{min}} \times \frac{60\text{min}}{1h} = 11,4 \frac{\text{m}^3}{h}$$

3º ENSAIO

Vazou o cone em:

$$t = 1\text{min } 33\text{s} = 1,55 \text{ min}$$

$$Q = \frac{V_{\text{lamas}}}{t} = \frac{0,282}{1,55} = 0,182 \frac{\text{m}^3}{\text{min}} \times \frac{60\text{min}}{1h} = 10,9 \frac{\text{m}^3}{h}$$

4º ENSAIO

Vazou o cone em:

$$t = 1\text{min } 44\text{s} = 1,7333 \text{ min}$$

$$Q = \frac{V_{\text{lamas}}}{t} = \frac{0,282}{1,7333} = 0,163 \frac{\text{m}^3}{\text{min}} \times \frac{60\text{min}}{1\text{h}} = 9,8 \frac{\text{m}^3}{\text{h}}$$

5º ENSAIO

Vazou o cone em:

$$t = 1\text{min } 36\text{s} = 1,600 \text{ min}$$

$$Q = \frac{V_{\text{lamas}}}{t} = \frac{0,282}{1,6000} = 0,176 \frac{\text{m}^3}{\text{min}} \times \frac{60\text{min}}{1\text{h}} = 10,6 \frac{\text{m}^3}{\text{h}}$$

Assim conclui-se que o caudal médio de débito de lamas é de 10,6 m³/h. Considerando o seu horário de funcionamento, obteve-se a seguinte Tabela resumida (Q_R = 0,6 m³/h).

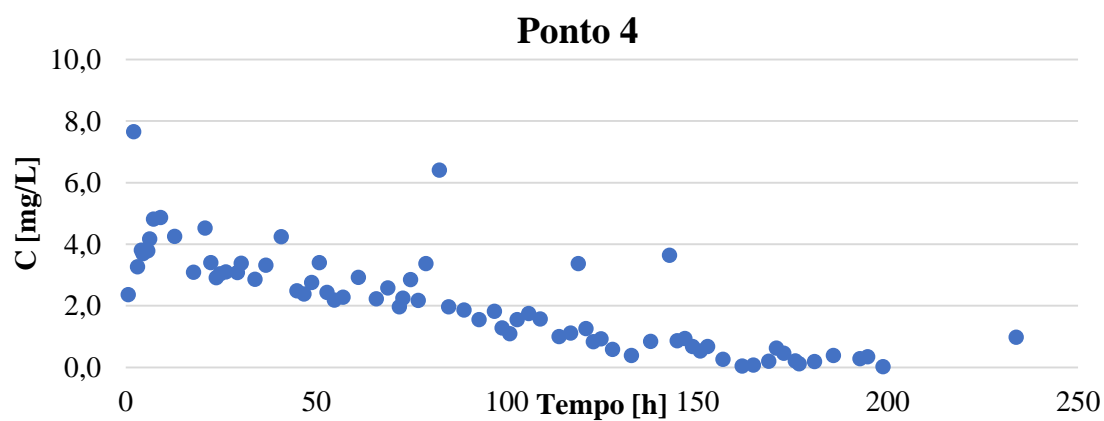
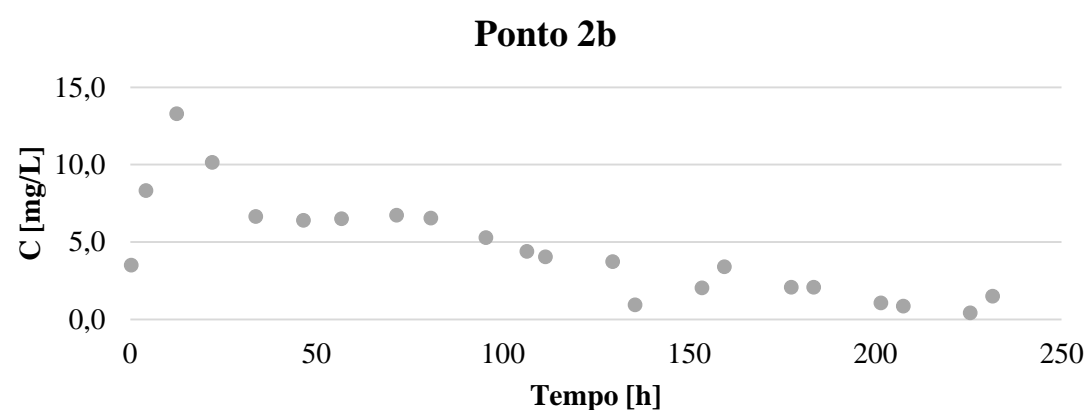
Tabela C1 – Tabela resumo do cálculo do caudal de recirculação de lamas.

Data	Funcionamento da bomba de lamas [h/d]	Q médio bomba de lamas [m³/h]	Q_R [m³/d]	Q_R [m³/h]
28/11/2014	0,00	10,6	0	0,6
29/11/2014	1,00		10,6	
30/11/2014	1,00		10,6	
1/12/2014	0,80		8,48	
2/12/2014	2,00		21,2	
3/12/2014	6,50		68,9	
4/12/2014	0,00		0	
5/12/2014	3,00		31,8	
6/12/2014	0,00		0	
7/12/2014	0,00		0	
8/12/2014	0,50		5,3	
Média			14,3	

Anexo D: Ensaio estímulo-resposta aplicado à ETARI

D.1. Curvas-Resposta do Ensaio Traçador aplicado na ETARI

Na figura que se segue estão apresentadas as restantes curvas-resposta resultante do ensaio traçador aplicado ao tratamento biológico da ETARI (não apresentadas na subsecção 5.3.1.). Os pontos de amostragem indicado encontram-se identificados na figura 6 da subsecção 3.2.6..



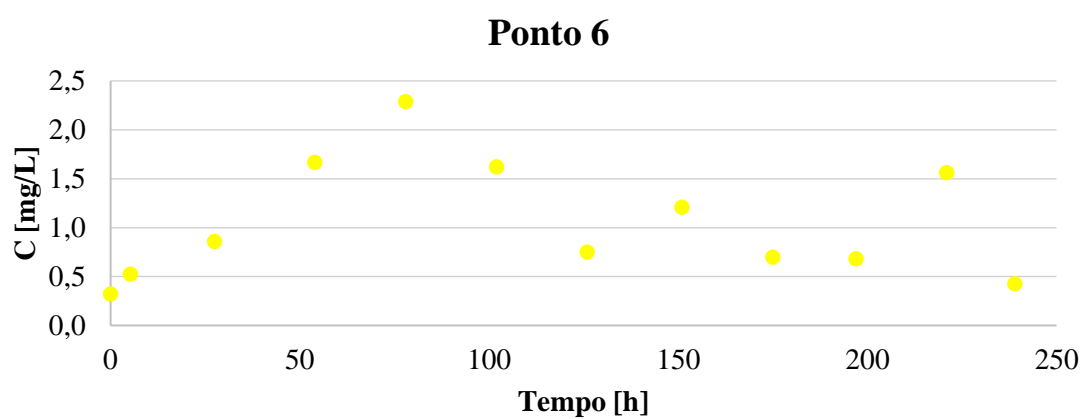
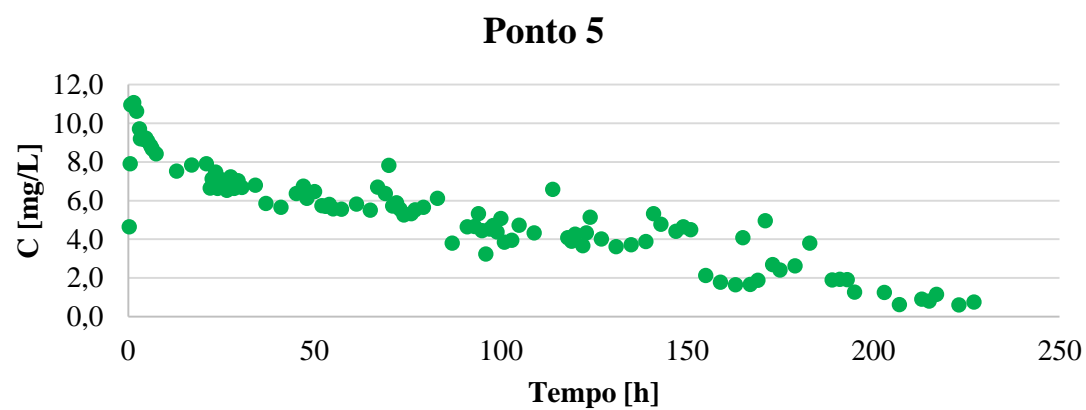


Figura D1 - Curvas resposta experimentais, nos pontos de amostragem 2b, 4, 5 e 6 da unidade de tratamento biológico da ETARI.

Anexo E: Estudo da razão de SSV/ST (Balanços Mássicos)

Para o cálculo da razão de SSV/ST, foram feitas análises de sólidos. Os resultados estão resumidos e apresentados na Tabela E1.

Tabela E1 - Análise da razão entre SSV e ST numa amostra homogénea dos reatores biológicos da ETARI da Prio Biocombustíveis S.A.

Amostra	ST [mg/L]	STF [mg/L]	STD [mg/L]	SDF [mg/L]	SSV [mg/L]	SSV/ST [%]
Reatores Biológicos	7121 ± 204,7	1418 ± 87,6	1797 ± 275,5	1313 ± 677,4	5219	73%